

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 249

26. Februar 1942

Heft 1, S. 1—132

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 100¹⁾

A. Das System Vanadium/Phosphor

Von MARIA ZUMBUSCH²⁾ und WILHELM BILTZ

B. Das System Niob/Phosphor

Von ARTUR REINECKE³⁾, FRIEDEL WIECHMANN, MARIA ZUMBUSCH²⁾
und WILHELM BILTZ

C. Ein Vergleich der Phosphide von Vanadium, Niob und Tantal

Von MARIA ZUMBUSCH²⁾ und WILHELM BILTZ

Mit 6 Abbildungen im Text

A. Das System Vanadium/Phosphor

BERZELIUS hatte qualitativ die Entstehung von Phosphorvanadium festgestellt. Aus neuerer Zeit verdankt man quantitative Angaben über Vanadiumphosphide M. CHÊNE⁴⁾; es wurden Präparate der Zusammensetzung V_2P und VP durch kathodische Reduktion V_2O_5 -haltiger Phosphat- bzw. Metaphosphat-Schmelzen dargestellt. In der hier nachfolgenden Arbeit haben wir das Bestehen von Vanadiumdiphosphid, VP_2 , und Vanadiummonophosphid, VP , untersucht; als untere Grenzverbindung der Reihe hat das Trivanadiumphosphid, V_3P , zu gelten. Aber zwischen dem V_3P und VP bestehen noch Sonderstrukturen, die röntgenographisch bei den Zusammensetzungen mit $n \sim 0,5$ und $n \sim 0,7 P$ erkennbar wurden.

¹⁾ Beitrag 99: FR. E. FALLER u. W. BILTZ, Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941), 209.

²⁾ D 89.

³⁾ A. REINECKE, Staatsprüfungsarbeit, Hannover 1938.

⁴⁾ M. CHÊNE, Compt. rend. 208 (1939), 1144; Ann. Chim. [11] 15 (1941), 272.

§ 1. Der Werdegang der vorliegenden Untersuchung bot erhebliche Schwierigkeiten und verlief ganz anders, als man es jetzt nach Kenntnis der Sachlage planen würde. Zwar waren die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellungen und analytische Sonderheiten nichts allzu Ungewohntes. Aber es stand uns an hochwertigem Ausgangsmaterial infolge der Zeitumstände sehr viel weniger zu Gebote, als bei der entsprechenden früheren Arbeit über das System Vanadium/Schwefel. Vor allem bereitete aber die leichte Oxydierbarkeit der Vanadiumphosphide Schwierigkeiten, die um so mehr ins Gewicht fielen, als man bei der gebotenen Sparsamkeit mit dem Metall die einen Präparate als Ausgangsstoffe für die nächsten verwenden mußte, wobei sich unter Umständen die Fehler summierten. Diese Luftempfindlichkeit der Präparate zeigte sich besonders, als man sie, um die Reaktionsfähigkeit auf das nötige Maß zu steigern, sehr fein zerkleinerte, und hinterher (letzteres allerdings im Vakuum) temperte. Selbstverständlich hätte man die Oxydation durch Verreiben unter Luftabschluß vermeiden können; aber erst die Endanalysen unserer Reihenversuche ließen den Fehler erkennen. So sind unsere maßgebenden Präparate nur in Ausnahmefällen annähernd 100%ig. Trotzdem liefert eine sinngemäße Auswertung gesicherte Aussagen.

Die Herren W. A. ROTH-Freiburg und W. KLEMM-Danzig-Langfuhr hatten uns freundlichst insgesamt nahezu 3 g Vanadium, das von der Vanadium-Corporation hergestellt war, überlassen. Zur Analyse dampfte man entweder die Lösung des Metalls in Salpetersäure zur Trockne und wog V_2O_5 aus, oder man reduzierte titrimetrisch in 5 molarer-Schwefelsäure die V^v -Stufe durch $n/10$ -Ferrosulfatlösung (Indikator Ferroin) zu V^{iv} . Im ersten Falle ergaben sich 99,41, im zweiten 99,56% V. Ungünstiger sieht das Ergebnis natürlich aus, wenn man den an 100% fehlenden Betrag als Vanadiumoxyd-Sauerstoff in Rechnung setzt. Die Phosphide wurden zur Analyse unter sehr langsamem Anheizen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen. Das ist allerdings bei diphosphidhaltigen Präparaten nicht zulässig, weil das Diphosphid bei seiner leichten thermischen Zersetzlichkeit hierbei unkontrollierbare Mengen Phosphor verliert. In der Vanadat und Phosphat enthaltenden Lösung der Schmelze wurde Vanadium mit Cupferron gefällt, wie es CHÊNE¹⁾ und TURNER²⁾ empfehlen. Diese Abscheidung des Vanadiums ist

¹⁾ M. CHÊNE, Compt. rend. 208 (1939), 1144; Ann. Chim. [11] 15 (1941), 273.

²⁾ W. A. TURNER, Amer. J. Sci. 41 (1916), 339; 42 (1916), 109.

einfach, wenn man in eisgekühlter Lösung arbeitet und eisgekühltes Fällungs- und Waschmittel anwendet; andernfalls verklebt der Niederschlag das Filter völlig. Der Cupferron-Niederschlag wurde im Platintiegel bei 120° getrocknet, vorsichtig mit freier Flamme verascht und der Rückstand bei 900° in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht; man ließ im Sauerstoffstrome erkalten und wog V_2O_5 aus. Weniger einfach erschien zunächst die Phosphorbestimmung im cupferronhaltigen Filtrate. Arbeitet man von vornherein in Schwefelsäure-haltiger Lösung, so stört jene die Fällung nach Woy, und andererseits das Cupferron die Fällung mit Magnesiamischung; eine Beseitigung der Schwefelsäure durch Abrauchen ist wegen der zu befürchtenden Phosphorverluste nicht ratsam. Arbeitet man in salzsäurehaltiger Lösung, so ist die Fällung der Phosphorsäure nach Woy einfach; denn die Salzsäure läßt sich ohne weiteres durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernen, und noch vorhandenes Cupferron stört, wie man sich überzeugte, die Fällung mit Molybdat nicht. Es ist aber notwendig, daß man den ausgewaschenen, noch salzsäurefeuchten Vanadium-Cupferron-Niederschlag durch nachträgliches Auswaschen mit cupferronhaltiger 1%iger Schwefelsäure von Salzsäure befreit; denn deren Anwesenheit könnte beim Veraschen des vanadiumhaltigen Niederschlages zu Vanadiumverlusten führen. Die nach diesem Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse stimmten bei Probeanalysen und unter sich (vgl. § 3) sehr befriedigend überein.

§ 2. Wenn Vanadiumphosphid-Präparate aus Metall und Phosphor hergestellt wurden, war es im allgemeinen nötig, der ersten Einwirkung ein sehr feines Verreiben und ein Nachtempern folgen zu lassen. Geschah das nicht, so war die Phosphoraufnahme, die sich offenbar zunächst nur auf die Oberfläche des Metalls bezog, auch im phosphorarmen Gebiete durchaus ungleichmäßig, wie die röntgenographische Prüfung der Ungleichgewichtsprodukte ergab. Allerdings verschlechterten sich die Präparate beim Verreiben und Tempern hinsichtlich des Analysenbefundes in wachsendem Maße. Als man das Vanadiummetall mit 99,5% V in vier Etappen aufphosphorte und zwischen den einzelnen Etappen fein verrieb, fiel die Analysensumme über 98,6% (81,9% V und 16,7% P) bis zum Endprodukte auf 93,1% (62,6% V und 30,5% P). Offenbar trat beim Verreiben Oxydation ein, und ferner wurde von der feinpulverigen Substanz Luft adsorbiert, die beim Evakuieren des Druckrohres nicht entfernt wurde und sich bei dem nachfolgenden Tempern mit dem Adsorbens umsetzte. Ohne Verreiben fehlte eine solche Schädigung des Präparates; so

ergab die Analyse eines derart in sechs Etappen aufgephosphorten Präparates die Analysensumme 99,5% (62,3% V und 37,2% P). Auch die Tensionsanalyse, die viele Wochen dauerte, aber unter völligem Luftausschluß erfolgte, verlief offenbar störungsfrei; denn die Summe der im Tensimeter dem Bodenkörper entzogenen 17 Phosphoranteile ergab sich gleich der Gesamtdifferenz aus Einwaage und Tensimeterrückstand mit einer durchaus zu vernachlässigenden Abweichung von nur etwa 1%.

Es handelt sich nun um die Natur des bei der Lufteinwirkung entstandenen Fremdstoffes. P_2O_5 war in den fraglichen Präparaten nicht merklich vorhanden; in der Tat würde es, wenn es entstanden wäre, bei der Hochtemperaturbehandlung verflüchtigt worden sein. Aber Röntgenbilder (vgl. Tabelle 4 und 5) zeigten die Linien des Vanadinsesquioxids, V_2O_3 . Dies wurde festgestellt, indem einerseits die Linien eines in Hannover aus Metall und V_2O_5 hergestellten Oxydpräparates mit den Fremddlinien unserer Phosphide verglichen wurden, andererseits unser Oxydpräparat unter einer Reihe von Vanadinoxiden, die in Danzig vorlagen, röntgenographisch mit dem Sesquioxyd identifiziert wurde; die Linien der betreffenden Bilder ordnen sich vollkommen und ohne Rest einander zu. Wir sind für diesen Identitätsnachweis Herrn KLEMM-Danzig-Langfuhr sehr dankbar. An sich wäre denkbar gewesen, daß neben dem Überschuß an unoxydiertem Material bei der Lufteinwirkung das niederste Vanadinoxid, VO, entstünde; unter unseren Versuchsbedingungen, die keineswegs extrem hohe Temperaturen betrafen, wurde aber offenbar das niederste Oxyd übersprungen. Hiernach ist man berechtigt, bei der Auswertung der Phosphidanalysen die Differenz gegen 100% einem Sauerstoffgehalte zuzuschreiben, der einer äquivalenten Menge V_2O_3 entspricht. Als unabhängiger Beweis für die Zulässigkeit dieser Begutachtung muß der tensionsanalytische Befund gelten; denn so ordnen sich die singulären Punkte der beobachteten Phosphiddruckreihe sinngemäß den Bodenkörper-Zusammensetzungen zu; auch ist so eine sinnvolle Deutung der gefundenen Dichtewerte zu erhalten.

§ 3. Das System VP_2/VP . Zur Synthese eines Präparates mit möglichst hohem Phosphorgehalte ließ man zunächst einen großen Phosphorüberschuß (4:1) auf Vanadiumstückchen, die sich in einem K-Massetiegel befanden, in einem ungleichmäßig temperierten Quarzrohre (Anordnung nach FARADAY) einwirken; zur Verwendung kamen in dem maßgebenden Versuche 814 mg V und 2064 mg P.

Zeit des Erhitzens in Stunden	12	10	4	4	12
Temperatur der Metallseite	720	800	960	1030	900°
Temperatur der Phosphorseite	480	480	550	550	550°

Das Präparat zeigte noch die Form der Vanadiumstückchen, war aber spröde geworden und gab beim Zerreiben ein feines, rötliches, also offenbar noch freien Phosphor enthaltendes Pulver. Dieses Pulver wurde durch etwa dreitägiges Erhitzen auf mittlere Temperaturen von 650—830° homogenisiert und erschien dann schwarz. Nach der allgemeinen Kenntnis von der Dissoziierbarkeit der Phosphide und den Verhältnissen beim TaP_2 und dem sicherlich besonders unbeständigen NbP_2 war anzunehmen, daß das phosphorreichste Vanadiumphosphid leicht zerfällt. Man unterwarf deshalb das erhaltene Präparat einer längeren Drucksynthese bei erheblichem Phosphorüberschuß (800 mg Präparat + 502 mg P) und mäßig hoher Temperatur:

Zeit des Erhitzens in Stunden	45	24	24
Temperatur	500	800—850	700°

Dieses Präparat wurde zur tensionsanalytischen Untersuchung benutzt; wir bezeichnen es als „Ausgangsphosphid“. Vor dem tensi-metrischen Abbau wurde, wie üblich, eine kleine Menge freien Phosphors beigelegt und dann die Etappe I des Abbaues begonnen („Mischung vor Etappe I“). Nachdem Abbau-Etappe I bei 680° soweit durchgeführt war, daß bei dieser Temperatur der Bodenkörper keinen nennenswerten Phosphordruck mehr zeigte, wurde eine Probe zur Röntgenuntersuchung entnommen und Abbau-Etappe II bei 925° bzw. 1030° durchgeführt. Das „Schlußpräparat“ nach Abbau-Etappe II wurde analysiert. Aus dieser Analyse und dem im Verlaufe der gesamten Behandlung entzogenen bzw. zugesetzten Phosphormengen ließen sich gemäß § 2 die Zusammensetzungen sämtlicher Präparate berechnen sowie sämtlicher Zwischenstufen, deren Drucke gemessen worden waren.

Schlußanalyse nach Etappe II

V%	P%	100 — $\Sigma\%$ = Sauerstoffgehalt	V ₂ O ₃ %
65,25	29,91	—	—
65,21	29,96	—	—
65,23	29,94	4,8	15,1

Die Prozentgehalte an Vanadiumsesquioxyd sind überall beträchtlich (Tabelle 1); sie wechseln zwangsläufig je nach dem Phosphor-

gehalte der Präparate, während die Absolutmenge V_2O_3 als ungeändert in Rechnung gesetzt wurde; denn eine Gelegenheit zur Oxydation war im Laufe dieser Handhabung nicht gegeben.¹⁾ Wohl aber bei der Verreibung und Homogenisierung des FARADAY-Präparates. Offenbar war das Zerkleinern und das Tempern dieses luftinfizierten Präparates die Stelle, an der im Laufe der Arbeit die Erhöhung des im ursprünglichen Metall/Phosphoransatze geringen Sauerstoffgehaltes eintrat.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Präparate bei den einzelnen Etappen

Präparate	$V_2O_3\%$	$VP_n\%$	n
Schlußpräparat nach Etappe II	15,1	84,9	0,90
Präparat vor Etappe II bzw. nach Etappe I	14,5	85,5	1,03
Ausgangssphosphid	11,3	88,7	1,90
Mischung vor Etappe I	11,0	89,0	2,02

Die in Tabelle 2 und Abb. 1 gegebenen Drucke ordnen sich nun den so ermittelten Zusammensetzungen eindeutig zu. Das höchste hier darstellbare Ausgangssphosphid besaß die Zusammensetzung $n = 1,90$, und dem entspricht der Steilabfall der 396° -Isothermen, der bei 1,91 endet. Damit und durch das spezifische Röntgenbild (vgl. bei Abb. 2) ist das Bestehen von Vanadiumdiphosphid erwiesen. Der Steilabfall der 680° -Isothermen liegt bei $n = 1,03$.

Tabelle 2
Tensionsanalyse zum System VP_2/VP

Abbau-Etappe I 822 mg Ausgangssphosphid mit 11,3% V_2O_3 und 88,7 % $VP_{1,90}$ gemischt mit 24,3 mg P, so daß die Zusammensetzung der Mischung einem V_2O_3 -Gehalte von 11,0 % und einem $VP_{2,02}$ -Gehalte von 89,0 % entsprach												
396°				680°								
n	1,96	1,92	1,91	1,80	1,77	1,67	1,46	1,37	1,11	1,07	1,03	
p_u mm	245	125	1	286	289	287	292	298	241	198	1	
Abbau-Etappe II 611 mg Substanz mit 14,5 % V_2O_3 und 85,5 % $VP_{1,03}$												
925°				1030°								
n	1,00	0,99	0,98	0,98	0,97	0,90 ¹⁾						
p_u mm	200	38	7	58	35	0						

¹⁾ In einem präparativen Versuch bei laufender Hochvakuumpumpe konnte durch Temperatursteigerung bis 1080° der Abbau bis $n = 0,7$ getrieben werden (vgl. § 4 Tabelle 5).

Darüber hinaus konnte nur bei erheblich gesteigerter Temperatur (925—1030°) ein wenig Phosphor bis $n = 0,90$ entzogen werden. Damit ist das Bestehen eines Vanadiummonophosphids sichergestellt, dessen Homogenitätsbereich mindestens bis $n = 0,90$ reicht (vgl. § 4 und Tabelle 4). Innerhalb dieses Bereiches ist, wie die 925- und 1030°-Isothermen zeigen, die Bindung des Phosphors recht fest. Das Röntgenbild von Vanadiumdiphosphid weist große Ähnlichkeit mit dem des TaP_2 und NbP_2 (vgl. Abb. 2) auf; das des Vanadiummonophosphids ist ohne Strukturuntersuchung mit den Bildern von NbP und TaP nicht zu vergleichen; wohl aber ergibt die bloße Bildbetrachtung eine große Ähnlichkeit mit dem des Molybdänmonophosphids. Hiernach sind auch röntgenographisch unsere Vanadinpräparate als Diphosphid bzw. Monophosphid eingeordnet. Eine Zwischenverbindung besteht nach dem tensionsanalytischen Diagramm nicht.

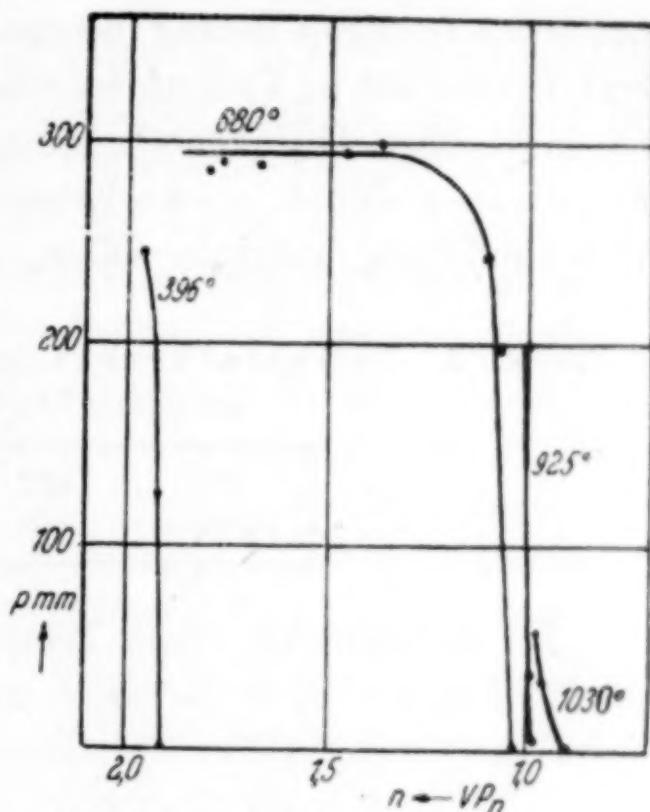


Abb. 1. Tensionsanalyse zum System VP_2/VP

Die Druckeinstellungen verliefen sehr langsam. Erst nach 50 bis 60 Stunden wurden brauchbare Endwerte erhalten. Noch sehr viel

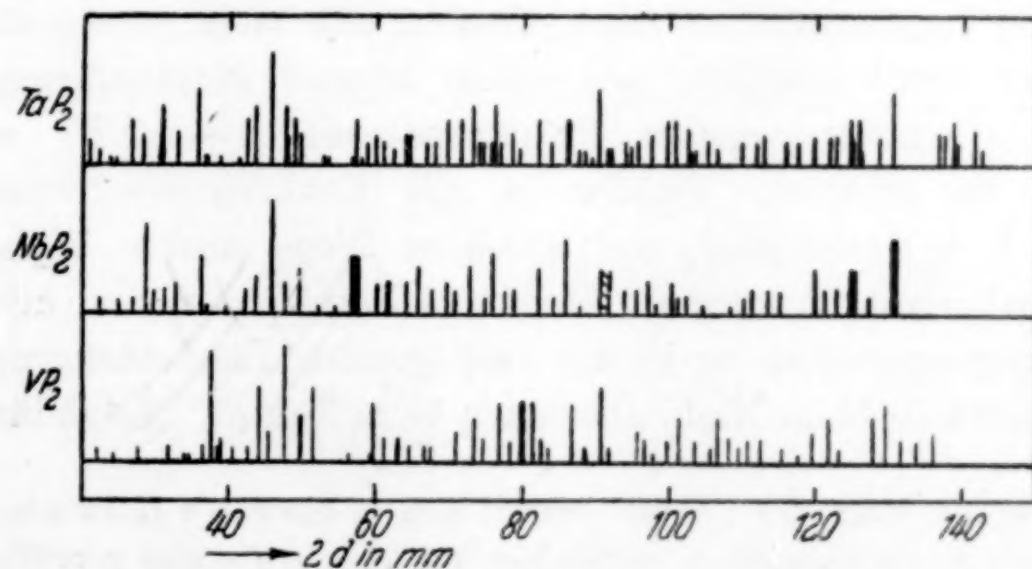


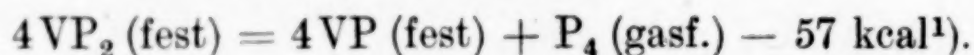
Abb. 2. Debyeaufnahmen der Diphosphide von Ta, Nb und V.
 Cu_K -Strahlung

langsamer vollzog sich die Einstellung mit fallendem Druck. Immerhin ließ sich in den Sonderversuchen, die der Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes galten, feststellen, daß die von unten erzielten Enddrucke von den wirklichen Gleichgewichtsdrucken nicht sehr verschieden sein können; denn wenn der von unten eingestellte Druck um einen mäßigen Betrag (beispielsweise 36 mm) gesteigert wurde, so trat, freilich nur im Verlaufe sehr langer Zeit (beispielsweise 38 Stunden) ein merkliches Absinken (beispielsweise um 10 mm) ein. Wir haben uns daran gewöhnt, solche Einstellkurven, die nur die Richtung der Druckänderung anzeigen sollen, „Tendenzkurven“ zu nennen.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit des P-Druckes über VP_2 gemessen bei $n = 1,4$ bis $1,5$ P

t°	657	670	680	689
$p_u \text{ mm}$	148	195	298	402

Im vorliegenden Druck-Temperaturbereiche kommt nur die Phosphormolekularart P_4 in Betracht, und es ergibt sich nach Tabelle 3 für diese nach VAN'T HOFF die Gleichung:



Für die kondensierte Reaktion folgt:



Sehr wesentlich kleinere Werte (42 kcal bzw. 7 kcal) erhält man für Q_0 nach NERNST mit der chemischen Konstanten 4. Ähnlich starke Unterschiede fielen bereits bei TaP_2 auf.

Die Reaktionsgeschwindigkeit: Monophosphid + P \rightarrow Diphosphid, ist, wie die Tensionsanalyse zeigt, offenbar sehr klein; es war uns auch präparativ nicht möglich, aus einem einmal entstandenen Monophosphid (benutzt wurden Präparate mit $n \sim 1,1$ P) ein Diphosphid zu erhalten. Größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit: Metall + P \rightarrow Diphosphid, auf welchem Wege unsere Diphosphidpräparate hergestellt wurden. Derartige Verhältnisse sind uns mehrfach entgegengetreten; so in der vorliegenden Elementengruppe besonders auffällig beim Niob, aber auch beim Tantal. Molybdän bildet

¹⁾ Der Druckwert für $t = 670^\circ$ ordnet sich in die VAN'T HOFF'sche Gerade schlecht ein; die Druckkonstanz wurde hier nur über 40 Stunden geprüft, bei den anderen Werten bis zu 80 Stunden. Die Mitberücksichtigung des Wertepaares $670^\circ/195 \text{ mm}$ ändert die Dissoziationswärme nur um 1 kcal, da sie im wesentlichen einer Parallelverschiebung der Geraden gleichkommt.

mit unzureichenden Mengen Phosphors zunächst Diphosphid und ein Rest Molybdänmetall bleibt übrig; durch nachträgliches Tempern konnte hier das Gleichgewicht MoP_2/MoP erreicht werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Subphosphiden des Vanadiums (vgl. § 4).

§ 4. Die niederen Vanadinphosphide. Zur Drucksynthese wurde die Mischung in einem K-Massetiegel erhitzt, der sich in einem evakuierten, zugeschmolzenen Quarzrohr befand. Anheizen und Abkühlen geschah langsam, etwa im Laufe eines Tages. Der dargebotene Phosphor wurde im allgemeinen vollständig aufgenommen, abgesehen von dem Beginn der Synthesereihen, wo man von frischem metallischen Vanadium ausging. Eine einmalige Drucksynthese von Vanadiumpulver mit Phosphor führte im allgemeinen nicht zu endgültigen Präparaten. Wir dürfen nur solche als Gleichgewichtspräparate betrachten, deren Röntgenbild nach Weiterbehandlung unverändert blieb, bzw. deren Endzustand durch die tensionsanalytische Untersuchung gesichert war. In Tabelle 4 sind zunächst die Präparate zusammengestellt, die als Grenzglieder der Reihe der niederen Phosphide zu betrachten sind: Trivanadiumphosphid, V_3P , und Vanadiummonophosphid. Es handelt sich dabei um die beiden Tensimeterrückstände aus Tabelle 1, ein Sonderpräparat D 4, dessen Endzustand durch Verreiben und doppeltes

Tabelle 4

Die Grenzverbindungen im phosphorarmen Gebiete
Röntgenaufnahmen mit nickelgefilterter Cu_K -Strahlung

Präparat Journ. Nr.	Herstellung	Analytische Zusammen- setzung					Röntgen- befund
		V %	P %	O %	V_2O_3 %	n	
D 4	$\text{VP}_{0.8} + \text{V}$ fein zerrieben, 2 Tage bei $850-950^\circ$; 2 mal je 2 Tage bei 980°	82,2	15,9	1,9	5,9	0,33	V_3P -Bild mit wenig V-Linien
Tensimeter- rückst. II	vgl. Tabelle 1	65,23	29,94	4,8	15,1	0,90	VP-Bild mit V_2O_3 -Linien
D 1f	Schlußpräparat einer ohne ausgiebiges Ver- reiben durchgeführten Reihe von Drucksyn- thesen	62,3	37,2	0,5	1,6	1,00	VP-Bild ¹⁾
Tensimeter- rückstand I	vgl. Tabelle 1	—	—	—	14,5	1,03	VP-Bild

¹⁾ In Abb. 3 (S. 10) gezeichnet.

Tempern gewährleistet war, und ein Schlußpräparat einer Synthesereihe D 1, das sich ebenfalls nach nochmaligem zweitägigen Tempern als unverändert erwiesen hatte. Sämtliche Präparate sind analysiert bzw. es ist bei Tensimeterrückstand I die Zusammensetzung durch die Schlußanalyse und das Zustandsdiagramm sicher ermittelt. Es treten zwei Röntgenbilder auf (vgl. Abb. 3): Das V_3P -Bild und das

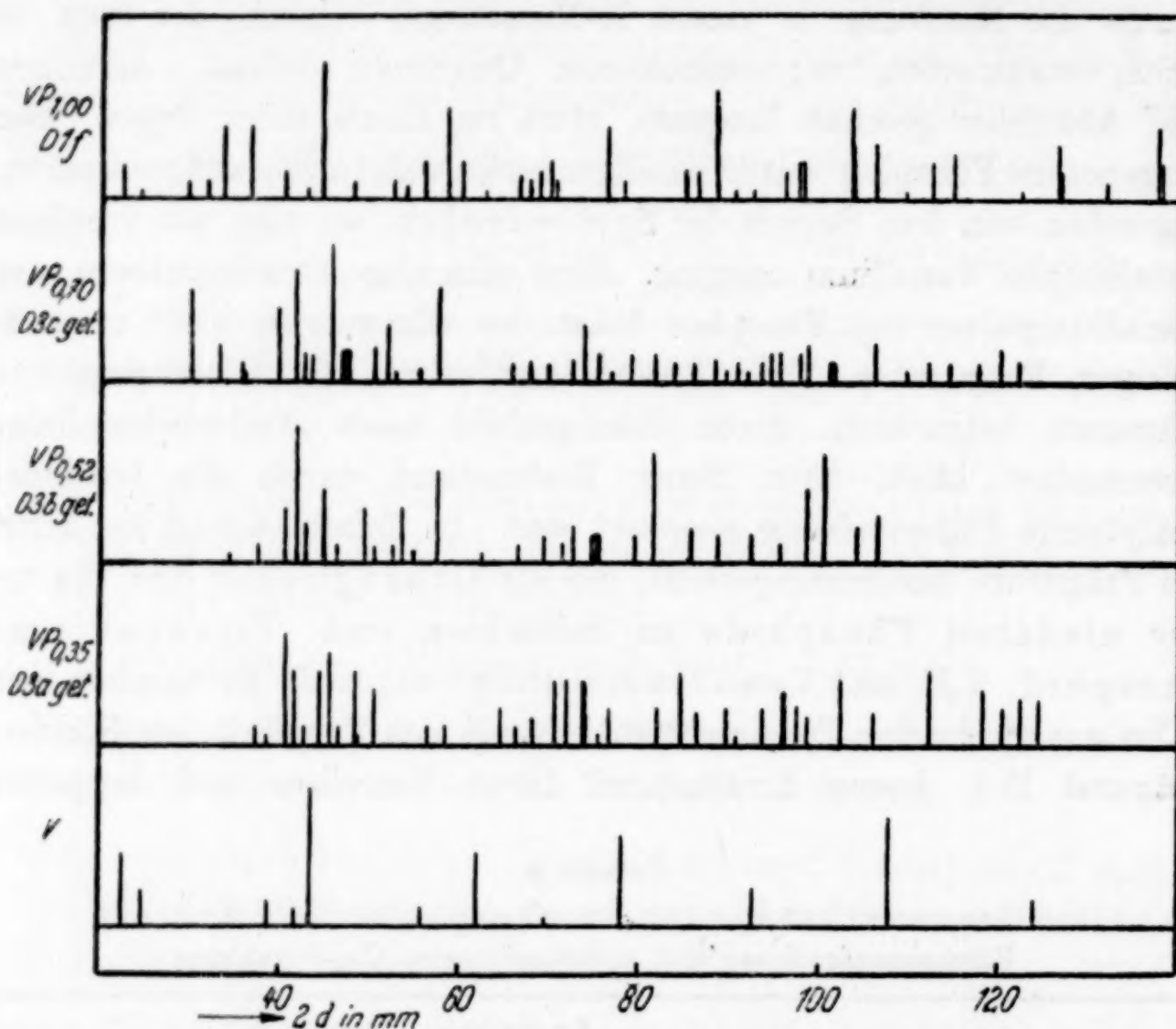


Abb. 3. Röntgenbilder niederer Vanadinphosphide. CuK -Strahlung

VP-Bild. In dem Bild von D 4 zeigten sich bereits einige Vanadiumlinien; somit ist man hier an der Grenze der Verbindungsfähigkeit angelangt. Die Festlegung auf eine bestimmte Grenzformel wäre aber gewagt, wenn nicht die Bildähnlichkeit zwischen D 4 und dem Trichromphosphid¹⁾ offensichtlich wäre. Man erkennt das besser als an einer Zeichnung beim Vergleich der Filme, deren Linien sich bei entsprechender Verschiebung weitgehend decken. Hiernach ist kein Bedenken, auszusagen, daß die beiden Nachbarelemente Vanadium

¹⁾ Die Struktur von Cr_3P ist durch H. NOWOTNY u. E. HENGLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 14 aufgeklärt worden. Ein mit CuK -Strahlung aufgenommenes Bild findet sich bei FR. E. FALLER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 226.

und Chrom den gleichen niedersten Phosphidtyp bilden. Zwischen der Zusammensetzung $n = 0,90$ bzw. $1,03$ zeigt sich das verhältnismäßig einfache VP-Bild. Zwei der Präparate waren stark V_2O_3 -haltig und eines zeigte auch deutlich die Sesquioxydlinien. Das bei weitem reinste Vanadiummonophosphid mit einer Analysensumme von $99,5\%$ war entstanden, als eine Herstellung ohne weitgehendes Verreiben geglückt war. Ein solches Verreiben war aber, von solchen Fällen extrem langer Versuchsdauer abgesehen, durchaus nötig. Denn gerade im Subphosphidgebiet zeigte sich besonders deutlich, daß ein etwa zweitägiges Tempern unweit 1000° keineswegs genügt, um die Bodenkörper ins Gleichgewicht zu bringen. So ergab die Versuchsreihe D 1 zwischen $n = 0,37$ und $n = 0,75$ nur Bilder mit VP-Linien, während Versuchsreihe D 3, bei der zwischen jeder Reaktionsstufe fein zerrieben wurde, zwei eigene Bilder erkennen ließ (vgl. Tabelle 5 und Abb. 3). Allerdings mußte man dabei in Kauf nehmen, daß der V_2O_3 -Gehalt bis zum Schlußpräparate mit $n = 1,05$ von $4,4$ auf $21,5\%$ stieg. Die D 3-Reihe zeigte in den Endgliedern die Bilder der Grenzverbindungen V_3P und VP, aber dazwischen bei $0,52$ und $0,70$ Linienmuster, die nicht als Summen jener zu deuten sind. Diese Präparate sind zwar nicht analysiert worden, ihre Zusammensetzungen lassen sich aber aus der Zusammensetzung von D 3a und D 3d, dem bei den Druckversuchen aufgenommenen Phosphor und dem inter-

Tabelle 5

Drucksynthesen-Reihe D 3

Zwischen jeder Stufe der Phosphorierung wurde fein verrieben. Röntgenaufnahmen mit nickelgefilterter Kupfer K -Strahlung. Die * Bilder sind in Abb. 3 gezeichnet

Präparat Journ. Nr.	Ausgangsgemisch und Nachbehandlung ¹⁾	Analytische Zusammen- setzung					Röntgen- befund
		V %	P %	O %	V_2O_3 %	n	
D 3a	aus D 1f + V + P; 2 mal je 3 Tage bei 950°	81,9	16,7	1,4	4,4	0,35	V_3P -Bild *
D 3b	aus D 3a + P; 5 Tage bei 900°	—	—	—	10,0	0,52	$VP_{0,5}$ -Bild *
D 3c	aus D 3b + P; 3 Tage bei 950° ; 3 Tage bei 700°	—	—	—	15,6	0,70	$VP_{0,7}$ -Bild ²⁾ *
D 3d	aus D 3c + P; 3 Tage bei 950°	62,6	30,5	6,9	21,5	1,05	VP-Bild mit V_2O_3 -Linien

¹⁾ Das Ausgangsgemisch wurde zunächst bei 850 — 950° 2 Tage erhitzt.

²⁾ Dasselbe Bild, aber mit V_2O_3 -Linien gab ein $VP_{0,7}$, das aus dem Ausgangsphosphid bei 1080° und laufender Hochvakuumpumpe erhalten war.

polierten V_2O_3 -Gehalte mit hinreichender Genauigkeit (Abweichung in $n \pm 0,04$) berechnen. Diese singulären Zwischenstrukturen können leicht übersehen werden; sie traten, wie gesagt, in Reihe D 1 nicht auf. Aber auch in Reihe D 3 zeigte das Präparat D 3c zunächst ebenfalls das VP-Bild, das sich erst nach weiterem Zerkleinern und Tempern des Präparates endgültig in das neue verwandelte. Das $VP_{0,52}$ -Bild konnte auch bei einem Sonderdruckversuch weitgehend reproduziert werden; das $VP_{0,7}$ -Bild zeigte auch ein durch Abbau erhaltenes Präparat (vgl. Anm. 2 zu Tabelle 5), wodurch der bei der Synthese erhaltene Befund sichergestellt ist.

Die Verhältnisse im Abschnitt V/VP erinnern ganz an die im Abschnitt VP/ VP_2 . Wie in diesem das Primäre die Diphosphidbildung war, so ist hier offenbar anfänglich eine Monophosphidbildung bevorzugt, auch wenn weniger Phosphor vorhanden ist, als die Zusammensetzung VP erfordert. Erst nachträglich und nach mechanischem Freilegen der von Monophosphid blockierten Oberfläche entsteht V_3P oder es können die Zwischenstrukturen gebildet werden. Das Auftreten solcher Zwischenstrukturen erinnert an die Verhältnisse im System Chrom/Schwefel, wo HARALDSEN¹⁾ ähnliches fand.

Über die Homogenitätsbereiche der phosphorarmen Phasen läßt sich zur Zeit noch nicht viel aussagen. Die untere Grenze der V_3P -Phase scheint bei eben dieser Zusammensetzung zu liegen. Die obere Grenze der Monophosphidphase hatte sich tensionsanalytisch unweit $n \sim 1$, ergeben. Zur Abschätzung der unteren Grenze, die sicher über $n = 0,70$ liegt, ist von Bedeutung, daß ein Sonderpräparat mit $n = 0,8$ auch nach ausgiebigem Tempern nur das VP-Bild zeigte.

Unsere Erfahrungen bezüglich des Bestehens von Monophosphid stehen im Einklange mit dem Befund von CHÊNE. CHÊNE hatte elektrochemisch außerdem ein V_2P erhalten. Das Bestehen eines solchen fällt in den Bereich unserer Verbindungen. Eine freilich nur einmalige Wiederholung dieser Elektrolyse nach CHÊNE gab uns allerdings nur ein V_2O_3 -haltiges Monophosphid.

§ 5. Dichten und einige sonstige Eigenschaften der Phosphide. Bei der Auswertung der in Tabelle 6 zusammengestellten pyknometrisch unter Petroleum bestimmten Dichten war der wechselnde und zum Teil sehr beträchtliche Gehalt der Präparate an V_2O_3 zu berücksichtigen. Da es sich hier nicht um röntgenographische

¹⁾ H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 372.

Tabelle 6
Dichten und Molvolumina von Vanadinphosphiden

Präparat	V ₂ O ₃ %	VP _n n	d _{25/4°} gef.	d _{25/4°} VP _n	MolVol VP _n	P-Inkrement V = 8,2
D 3d vgl. Tabelle 5 . . .	21,5	1,05	4,73	4,73	17,6	9,2
Tensimeterrückstand I .	14,5	1,03	4,70	4,69	17,7	9,2
Tensimeterrückstand II .	15,1	0,90	4,84	4,85	16,2	8,9
Sonderpräparat D 1d . .	1,6	0,89	4,79	4,79	16,4	9,2
D 3c vgl. Tabelle 5 . . .	15,6	0,70	4,86	4,88	14,9	9,6
D 3b vgl. Tabelle 5 . . .	10,0	0,52	5,12	5,17	13,0	9,2
D 3a vgl. Tabelle 5 . . .	4,4	0,35	5,42	5,46	11,3	8,9

Dichtebestimmungen handelte, kam als Korrekturwert nur die pyknometrisch bestimmte Dichte von Vanadiumsesquioxyd in Betracht. Es wurde mit dem Mittel der Literaturwerte 4,75 gerechnet. Dieser Wert liegt den gefundenen Phosphid-Dichten nahe, die Korrektur verändert die Dichtwerte somit wenig oder gar nicht. Wohl aber bestimmt die Berücksichtigung des V₂O₃-Gehaltes u. U. in starkem Maße die Formulierung der Phosphide und damit die Molvolumina; es waren bei der raumchemischen Auswertung die anfänglich benutzten unkorrigierten Werte einigermaßen unverständlich. Nunmehr ergeben die Differenzen der gefundenen Molvolumina und des Atomvolumens von Vanadium ein Inkrement von 9,2 ccm, d. h. einen für Phosphor in halbmetallischer Bindung normalen Wert ohne nennenswerten Gang.

Die von CHÊNE für V₂P und VP angegebenen Dichten 4,5 und 4,0 fügen sich unserer Dichtereihe nicht gut ein; sie sind zu klein, und die damit berechneten Phosphorinkremente würden mit 13 bzw. 13,5 wesentlich höher als die Norm.

Die als vorläufig bezeichneten Beobachtungen¹⁾ an Vanadinphosphiden sind sowohl hinsichtlich der Stöchiometrie, wie hinsichtlich der Rauminkremente nach dem Vorstehenden zu ergänzen bzw. zu berichtigen.

Die diphosphidhaltigen Präparate sahen schwarzgrau aus; die niederen Vanadinphosphide sind dunkelgrau, halbmetallisch. Von konzentrierter Schwefelsäure wurden die Phosphide um so leichter angegriffen, je weniger Phosphor sie enthielten. Verdünnte Schwefelsäure wirkte nicht ein. Mit warmer Salpetersäure lösten sich die Phosphide, wenngleich nicht völlig, auch nicht bei Zusatz von Salzsäure.

¹⁾ W. BILTZ, Z. phys. Chem. A 189 (1941), 17 und 30.

B. Das System Niob/Phosphor

Ein Niobmonophosphid der Zusammensetzung $\text{NbP}_{0,98}$ war bereits von E. HEINERTH und W. BILTZ¹⁾ drucksynthetisch erhalten worden. Es handelte sich jetzt noch um die Einheitlichkeit eines solchen Präparates und um die Frage, ob noch ein höheres oder niederes Niobphosphid besteht.

§ 1. Das System Niobmonophosphid/Niob. Zur Verfügung stand dasselbe Nioblech und Niobpulver, dessen sich schon W. BILTZ und A. KÖCHER²⁾ zur Herstellung der Niobsulfide bedient hatten und das an der angegebenen Stelle ausführlich auf seine Reinheit begutachtet worden war; der Tantalgehalt betrug höchstens 1%. Die Präparate (vgl. Tabelle 7) wurden entweder durch 2—3-tägiges Erhitzen des Niobpulver/Phosphorgemisches auf 650—850° dargestellt; um eine Reaktion des Niobs mit dem Quarz auszuschließen,

Tabelle 7
Niedere Niobphosphid-Präparate
Röntgenaufnahmen mit KOBALT-Strahlung (K. MEISEL).
Die * Bilder sind in Abb. 4 gezeichnet

Journ. Nr.	Darstellung ³⁾	Proz. Zusammen- setzung laut		n in NbP_n	Röntgenbefund
		Analyse	P-Rückwaage bzw. Nb + P- Einwaage		
20	DS	Nb 70,9	Nb 71,2	1,2	NbP-Bild *
14b	FS + DS	Nb 75,7 P 23,9	—	0,95	NbP-Bild
18a	DS	P 23,7	—	0,93	NbP-Bild
21	DS	—	Nb 77,8 P 22,2	0,86	NbP-Bild
3dd	Abbau aus $\text{NbP}_{2,77}$	Nb 79,3 P 20,3	—	0,77	NbP-Bild *
23	DS	—	Nb 82,3 P 17,7	0,64	NbP-Bild; vielleicht Spur Nb-Linien *
24	DS	—	Nb 85,4 P 14,6	0,51	NbP- und Nb-Bild *
26	DS	—	Nb 90,5 P 9,5	0,32	vorwiegend Nb-Bild
27	DS	—	Nb 95,2 P 4,8	0,15	fast reines Nb-Bild

¹⁾ E. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931), 173.

²⁾ W. BILTZ u. A. KÖCHER, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 369.

³⁾ FS=FARADAY-Synthese; DS = Drucksynthese; Ausgangsstoff Nb-Pulver; nur bei Nr. 14 b Nb-Blech.

verwendete man zur Aufnahme des Gemisches meist K-Masse-Tiegel. Vielfach enthielt das Reaktionsprodukt Schmelzreguli, ein Zeichen für die große Reaktionswärme. Unter Umständen erwies sich ein Pulvern des Reaktionsgutes und ein Nachtempern als nützlich. Andere Versuche begannen mit einer Synthese im FARADAY-Rohre. Hier konnte Niobblech verwendet werden, das auf 1100° erhitzt wurde, während die Temperatur der Phosphorseite des Rohres etwa 450° betrug. Indessen war die Einwirkung auf das zunächst nur in Schnitzeln verwendete Blech höchst unvollständig; man zerkleinerte das Reaktionsprodukt, siebte gegebenenfalls die gröberen Stücke ab und unterwarf die Siebfeine einer oder mehreren Drucksynthesen. Sehr viel besser reagierte, wie nach den Erfahrungen beim Tantal¹⁾ zu erwarten war, ein Niobfeilicht, das hergestellt wurde, wie beim Tantal beschrieben. Eine der Proben in Tabelle 7 ist durch Abbau eines phosphorreichen Präparates hergestellt.

Eine besondere Ermittlung der Zusammensetzung der Phosphide erübrigte sich, wenn der Phosphor ohne jeden Rest aufgenommen wurde, wie das bei geringen Phosphormengen der Fall war. War die Phosphoraufnahme unvollständig, so konnte, wie üblich, durch Rückwaage des K-Masse-Tiegels oder durch Bestimmung des von der Phosphoreinwaage übriggebliebenen Anteiles die gebundene Phosphormenge ermittelt werden. Eine Analyse ist ziemlich umständlich. Wo sie nötig war, schmolz man eine Einwaage von etwa 100 mg im Sinterkorundtiegel mit Soda und Natriumnitrat auf. Der in Wasser nicht lösliche Rückstand des Schmelzgutes enthielt die Hauptmenge Niob als Natriumniobat. Die Lösung wurde mit Salpetersäure versetzt und eingedampft, wobei sich ein niobhaltiger Rest zunächst als Trübung, dann als flockiger Niederschlag ausschied. Im Filtrate bestimmte man die Phosphorsäure nach Woy. Die beiden niobhaltigen Anteile wurden mit Kaliumkarbonat aufgeschmolzen und der Schmelzkuchen durch Behandeln mit weinsäurehaltigem Wasser in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung wurde durch Salzsäurezusatz und Kochen die Hauptmenge des Niobs abgeschieden. Das Filtrat wurde mit Ammoniak und Salzsäure auf schwach saure Reaktion eingestellt und nach dem Verfahren von SCHOELLER²⁾ mit Tannin versetzt, wobei der Rest Niob ausfiel. Beide Niobanteile wurden zu Nb_2O_5 verglüht.

Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Proben gaben, wie Tab. 7 und Abb. 4 (S. 16) zeigen, einen sehr übersichtlichen Röntgenbefund. Es tritt außer dem Bilde des Niobmetalls nur ein einziges Linienmuster auf, und zwar reicht das Gebiet dieser Phase von $n \sim 0,8-1,2$. Die untere Grenze gibt der Vergleich mit dem Röntgen-

¹⁾ M. ZUMBUSCH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 35.

²⁾ W. R. SCHOELLER, Z. analyt. Chem. **99** (1934), 214, 216; W. R. SCHOELLER, The analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, Chapman and Hall, London 1937.

bild von $\text{NbP}_{0,64}$; zudem hörte bei 0,8 der präparative Abbau (1100° ; Hochvakuum) auf. Die obere Grenze bei 1,2 läßt sich aus dem präparativen Verhalten bei den Synthesen erschließen; denn bis zu dieser Grenze konnte man bestenfalls normalerweise eine Phosphoraufnahme bei den Drucksynthesen erreichen. Die Breite des Homogenitätsgebietes läßt die Formulierung der Phase ungewiß erscheinen,

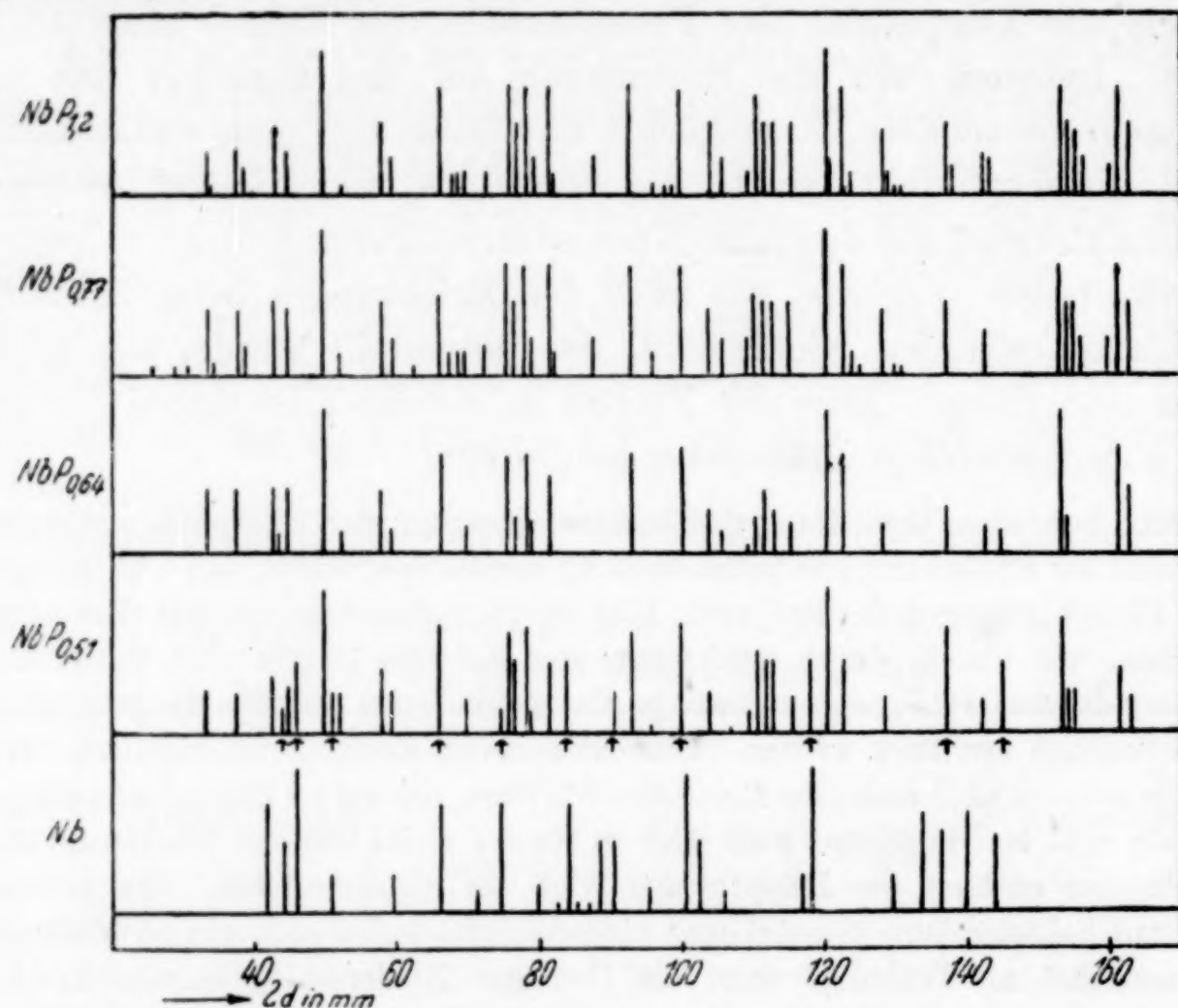


Abb. 4. Röntgenbilder von Niobphosphiden; ↑ Nioblinien.
Aufnahmen mit KOBALT-Strahlung

weil eine tensionsanalytische Begutachtung hier fehlt. Aber der Vergleich mit dem Tantalmonophosphid verschafft hier völlige Sicherheit:

§ 2. Der Isodimorphismus TaP/NbP . Tantalmonophosphid existiert in einer stabilen Formart, die ein „linienreiches“ Röntgenbild gibt, und einer instabilen mit „einfachem“ Bilde; diese letztere wird durch Gegenwart elementaren Tantals stabilisiert, so daß eine monotrope Umwandlung im Gebiete Ta/TaP sich nicht erzwingen ließ¹⁾. Die Niobphosphidbilder waren im ersten Abschnitte der vorliegenden Untersuchung (REINECKE-WIECHMANN; Tabelle 7) mit Kobaltstrahlung aufgenommen worden. Man stellte nun aus Niobfeilicht im Versuche nach FARADAY ein Präparat her, das, nach der Gewichtszunahme des K-Masse-Tiegels beurteilt, zunächst die Zu-

¹⁾ M. ZUMBUSCH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 41.

sammensetzung $\text{NbP}_{2,1}$ besaß, aber, nach seiner roten Farbe zu schließen, noch freien Phosphor enthielt. Durch Tempern bei 750 bis 800° unter Zugabe von Phosphor¹⁾ erhielt man ein schwarzes Präparat der Zusammensetzung $\text{NbP}_{1,2}$. Weiteres Tempern bei 650° veränderte daran nichts. Beide Präparate mit $n = 2,1$ und $1,2$ wurden röntgenographiert, und zwar mit Kupferstrahlung, so daß ein unmittelbarer Bildvergleich mit den Tantalmonophosphid-aufnahmen möglich wurde. Die Bilder erwiesen sich abgesehen

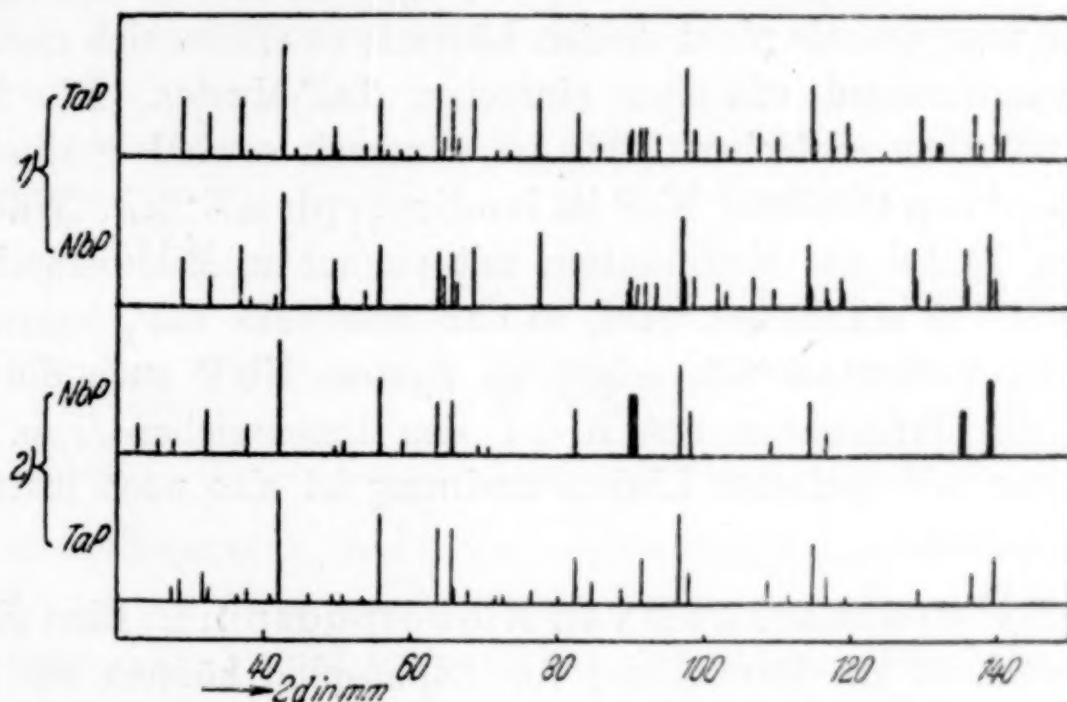


Abb. 5. Zum Isodimorphismus von NbP und TaP.

1) „Linienreicher“ Typ; 2) „einfacher“ Typ. Aufnahmen mit Kupfer-Strahlung

von einer bei hohen Ablenkungswinkeln auftretenden, durch die Verschiedenheit der Ordnungszahlen bedingten Linienverschiebung als identisch (Abb. 5); und zwar stimmt das Niobphosphidbild mit dem linienreichen TaP-Bilde überein. Es besteht somit Isomorphismus zwischen der stabilen Form von TaP und dem normalerweise erhaltenen niederen Niobphosphid. Hiernach kann kein Zweifel sein, daß unser niederes Niobphosphid als ein Niobmonophosphid anzusprechen ist. Es besteht beim NbP aber auch die Modifikation mit dem einfachen Bilde; allerdings ist diese sehr instabil. Einmal erhielten wir sie durch Zufall: Als man Niobfeilicht mit Phosphor im Verhältnis 1 : 3 drucksynthetisch auf 650—670° erhitzte, setzte die Reaktion so lebhaft ein, daß die Rohre explodierten. In einem Rohre blieb aber der K-Masse-Tiegel mit Substanz unversehrt; sie bestand

¹⁾ Der Versuch hatte als eigentliches Ziel die Herstellung eines Diphosphids; dieses Ziel wurde aber nicht erreicht.

aus einem gesinterten und einem lockeren Anteil. Das Röntgenbild des lockeren Anteiles stimmt nun fast vollständig mit dem einfachen Bilde des TaP überein (Abb. 5). Aber man konnte auch durch Abbau eines höheren Phosphids ein NbP-Präparat mit dem einfachen Bilde erhalten; es handelt sich dabei um ein Präparat, das während der ersten Arbeitsperiode (REINECKE-WIECHMANN) durch Erhitzen eines $\text{NbP}_{1,94}$ auf 730° bei laufender Hochvakuumpumpe dargestellt worden war und die Zusammensetzung $n \sim 0,86$ besaß, also noch in den Bereich der Monophosphidphase fiel. Das Röntgenbild hatte man damals nicht deuten können; es erwies sich nunmehr als übereinstimmend mit dem einfachen TaP-Muster. Die Modifikation mit dem einfachen Bilde ist demnach sowohl synthetisch, wie durch Abbau erhalten. NbP ist isodimorph mit TaP. Während aber beim Tantal die Modifikation mit einfachem Bilde durch anwesendes Metall stabilisiert wird, so daß unterhalb TaP_1 immer das einfache Diagramm auftrat, zeigen im System Nb/P auch die Aufnahmen von Präparaten mit $n < 1$ den linienreichen Typ. Die Modifikation mit einfacher Linienanordnung ist also noch instabiler als beim Tantal.

§ 3. Existenznachweis von Niobdiphosphid. Eine sichere Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diphosphid können wir nicht geben. Weder gelang es, ein Monophosphid aufzuphosphorieren, noch kam man mit Sicherheit bei der Einwirkung von Phosphor auf Niobpulver oder Niobschnitzel bzw. Feilicht im Druckversuche oder in der Anordnung nach FARADAY zum Ziele. Die Reaktion zwischen den Elementen ist an sich offenbar sehr lebhaft. Man konnte sich davon durch den Augenschein überzeugen, als man einen Versuch in der Anordnung nach FARADAY so einrichtete, daß die Metallseite sichtbar war, wie das beim Tantalphosphid¹⁾ näher beschrieben ist. Bei etwa 750° setzte Reaktion ein, das Quarzrohr wurde aufgeblasen und der Phosphor brannte ab. Diese Reaktionswärme kann bewirken, daß eine Überhitzung überschüssig vorhandenen Phosphors zur Explosion führt oder ein Teil des entstandenen Phosphids schmilzt. Ein solches Phosphid ist dann zu weiterer Phosphoraufnahme unfähig. Nur in zwei Druckversuchen (Tabelle 8, Nr. 3 und 10²⁾) gelang eine

¹⁾ M. ZUMBUSCH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 246 (1941), 37.

²⁾ Bei einer Etappe einer Versuchsreihe, die mit einer Synthese nach FARADAY begann und in Druckversuchen fortgesetzt wurde, trat ein Präparat mit dem NbP_2 -Bilde auf; aber in der nächsten Etappe war es zugunsten des NbP-Bildes wieder verschwunden.

Tabelle 8
Niobdiphosphid-Präparate

Röntgenaufnahmen mit KOBALT-Strahlung (K. MEISEL), *Abb. 6;
bzw. KUPFER-Strahlung (M. ZUMBUSCH), **Abb. 2

Journ. Nr.	Darstellung	Proz. Zusammen- setzung laut		n in NbP_n	Röntgenbefund
		Analyse	Nb + P-Ein- waage bzw. Rückwaage		
3	DS 640°; 40 St. $n : 1 \sim 3,3$	Nb 51,6 P 47,7	—	2,77 schwarz	NbP_2 -Bild, Co_K -Strahlung*
10	DS 750°; 40 St. $n : 1 \sim 3,2$	—	Nb 55,1 P 44,9	2,4 schwarz- rot	NbP_2 -Bild, Co_K -Strahlung
10a	Abbau von 10; 9 St. 430°, Hochvakuum	Nb 59,7 P 38,7	—	1,94 schwarz	NbP_2 -Bild, Co_K - und Cu_K - Strahlung; * bzw. **
10b	Abbau von 10a; 2 St. 630°, Hochvakuum	—	Nb 60,7 P 39,3	1,70 schwarz	NbP_2 -Bild, einige NbP -Linien Co_K -Strahlung*

höhere Phosphorierung; in der Tat erwiesen sich diese Präparate mit $n = 2,77$ und $2,4$ als ungeschmolzene Pulver, von denen das zweite durch anwesenden Phosphor rotstichig gefärbt war. Wir haben diese Versuche nicht reproduzieren können. Wohl aber ließen sich mit Sicherheit einige Eigenschaften feststellen, und es ließ sich das Vorhandensein von Diphosphid in diesen Proben beweisen. Zunächst zeigte sich röntgenographisch mit Kobaltstrahlung, daß die Präparate Nr. 3 und 10 und das daraus durch Abbau gewonnene 10a und 10b das nämliche linienreiche Muster (vgl. Abb. 6) des DEBYE-Bildes ergaben, das aber von dem NbP -Bilde durchaus verschieden ist. Bei $n = 1,70$ zeigten sich beide Bilder nebeneinander, also im Zweiphasensystem. Das Präparat mit $n = 1,94$, dessen Zusammensetzung dem Diphosphid am nächsten kam, wurde auch mit Kupferstrahlung röntgenographiert. Das Bild ist dem des TaP_2 sehr ähnlich (vgl. Abb. 2, S. 7), womit die Formel NbP_2 sichergestellt sein dürfte. Es besteht Isomorphismus zwischen TaP_2 , NbP_2 und VP_2 . Wir kamen nicht in die Lage, einen tensionsanalytischen Abbau eines höheren Niobphosphids ausführen zu können. Nur im präparativen Versuche (Tabelle 8, Nr. 10a und 10b) ergab sich, daß im Hochvakuum bei laufender Pumpe schon bei 430° der über NbP_2 vorhandene Phosphor verflüchtigt wurde, ferner, daß bei Temperatursteigerung auf 500—600° ein Abbau dieses Diphosphids einsetzte,

der bei 650° zu NbP führte. In dieser leichten Dissoziierbarkeit des NbP_2 , der Unmöglichkeit an NbP unter unseren Versuchsbedingungen Phosphor anzulagern und einem durch die Reaktionswärme bei den Elementarsynthesen bewirkten Sintern oder Schmelzen des Reaktionsgutes erblicken wir die wesentlichen Ursachen dafür, daß die genauen Herstellungsbedingungen des NbP_2 vorerst nicht erfaßt werden konnten.

Die Niobphosphide sind schwarz bzw. schwarzgrau und gegen Reagenzien ähnlich widerstandsfähig wie die Phosphide von Vanadium und Tantal. Lebhaft wirkte heiße konzentrierte Schwefelsäure ein.

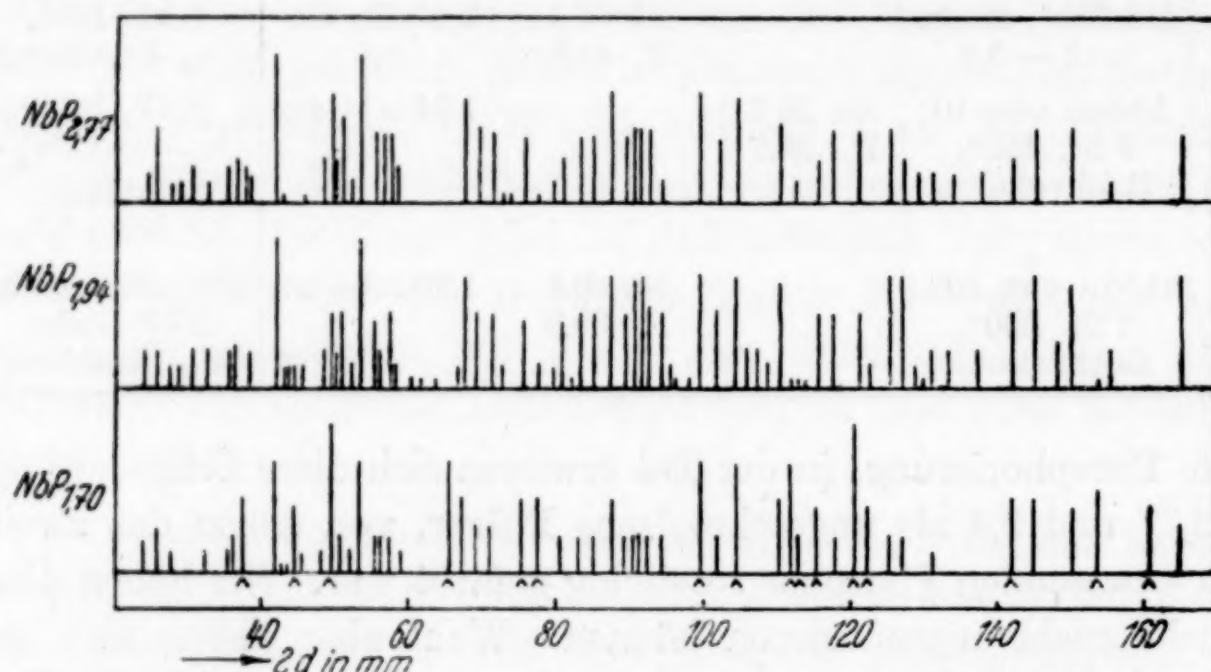


Abb. 6. Zum röntgenographischen Existenznachweis von Niobdiphosphid. Aufnahmen mit KOBALT-Strahlung; Δ bedeutet NbP-Linie

C. Vergleich der Phosphide von Vanadium, Niob und Tantal (Tabelle 9)

Die Phosphid-Chemie dieser Elementengruppe erscheint nach den vorliegenden Erfahrungen recht einfach und ordnet sich übersichtlich Erfahrungen aus den Nachbargebieten zu. Bei allen drei Elementen besteht ein Diphosphid und ein Monophosphid. Unter unseren Versuchsbedingungen existieren außer diesen beim Tantal und Niob keine anderen Phosphide, wie mit Bestimmtheit ausgesagt werden kann. Mit derselben Bestimmtheit ergab sich andererseits die Existenz von Subphosphiden beim Vanadium. Als untere Grenzverbindung dürfte das Trivanadiumphosphid anzusehen sein; doch treten oberhalb V_3P und unterhalb VP Zwischenstrukturen auf. Lediglich stöchiometrisch betrachtet, liegt ein Fall der Gültigkeit der Regel für die Verbindungsfähigkeit homologer Elemente vor, wonach die

leichteren Homologen durch die Beständigkeit niederer Verbindungen ausgezeichnet sind:

VP ₂	VP	Zwischenstrukturen	V ₃ P
NbP ₂	NbP	—	—
TaP ₂	TaP	—	—

Energetisch sind im Einklange mit der Regel VP₂ und NbP₂ leichter dissoziierbar, als TaP₂ es ist; aber die Reihenfolge der thermischen Beständigkeit von VP₂ und NbP₂ unter sich ist anders, als die Regel würde erwarten lassen, insofern, als NbP₂ offensichtlich leichter zerfällt als VP₂. Tabelle 9 gibt in der vierten Spalte die Übersicht über die Beständigkeit der Phosphide. Homogenitätsbereiche merklicher Ausdehnung ließen sich bei VP und NbP feststellen. Raumchemisch wurden nur einige Phosphide von Tantal und Vanadium untersucht; es fanden sich Phosphorinkremente nor-

Tabelle 9

Übersicht über die Vanadium-, Niob- und Tantalphosphide

MP _n	Homogenitätsbereich	Röntgenbild	Beständigkeit	P-Inkrement
VP ₂	—	Große Ähnlichkeit mit TaP ₂ und NbP ₂	$t_p = 760 \text{ mm} = 710^\circ$	—
VP	$n \sim 0,8$ bis wenig > 1	Ähnlichkeit mit MoP	Bei 1050° im Tensieudiometer kein meßbarer Druck	9,2
Zwischenstrukturen bei $n \sim 0,5$ und $n \sim 0,7$ P		Nicht als Summe der VP- und V ₃ P-Linien zu deuten	—	9,2—9,6
V ₃ P	Zu V hin sehr eng	Große Ähnlichkeit mit Cr ₃ P (Schreibersit-Typ)	—	8,9
NbP ₂	—	Große Ähnlichkeit mit TaP ₂ und VP ₂	Schon bei 650° und laufender Hochvakuumpumpe bis NbP abzubauen	—
NbP	$n \sim 0,8$ bis 1,2	Dimorph. Bilder stimmen mit TaP-Bildern überein. Der „einfache“ Typ ähnelt dem des MoP	—	—
TaP ₂	—	Große Ähnlichkeit mit NbP ₂ und VP ₂	$t_p = 760 \text{ mm} = 860^\circ$	8,9
TaP	Vermutlich kleiner als bei NbP	Dimorph. Bilder stimmen mit NbP-Bildern überein. Der „einfache“ Typ ähnelt dem des MoP	Bei 1050° in Tensieudiometer keine meßbaren Drucke	8,4

malen Betrages. Dichten von Niobphosphiden wurden nicht gemessen; bei dem Isomorphismus bzw. Isodimorphismus zwischen Niob- und Tantalphosphiden kann man im Bedarfsfalle die Raumzahlen für jene aus diesen ableiten.

Recht übersichtlich ist die Röntgenmorphologie unserer Gruppe. Sämtliche drei Diphosphide geben sehr ähnliche Bilder; die Stoffe sind als strukturähnlich bzw. isomorph anzusprechen. Isodimorphismus liegt zwischen NbP und TaP vor; die Strukturen mit einem „einfachen“ Linienmuster wandeln sich monotrop in die mit dem „linienreichen“ Bild um. Das Trivanadiumphosphid zeigt starke Bildähnlichkeit mit dem Trichromphosphid. Eine ähnliche nachbarliche aber schräge Beziehung besteht zwischen VP und MoP. Da der Bildvergleich andererseits Ähnlichkeiten des MoP-Bildes und des einfachen TaP- bzw. NbP-Bildes ergibt, darf man wohl auch die Monophosphidreihe VP, NbP, TaP als eine isomorphe betrachten. Nach den Verhältnissen in der Chromgruppe zu urteilen, dürfte es sich überall um mehr oder weniger verzerrte Nickelarsenidstrukturen handeln; doch liegt dafür noch kein Beweis vor. Kubisch lassen sich, wie ein Versuch zeigte, die Diagramme von TaP und MoP nicht indizieren.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1941.

Nofiz über die Abhängigkeit der Lösungswärmen einiger Trichloride von der Salzsäurekonzentration

VON WILHELM KLEMM

Die Feststellung von H. BOMMER und E. HOHMANN¹⁾, daß die Lösungswärme von Lanthanchlorid nicht unerheblich von der Salzsäurekonzentration abhängt, gab Veranlassung zur Prüfung der Frage, ob bei den übrigen Trichloriden ähnliche Verhältnisse vorliegen. Für AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 und FeCl_3 finden sich in der Literatur ziemlich verstreut einige Daten vor, an denen man eine solche Prüfung durchführen kann. Sie sind in Tab. 1 (S. 24) zusammengestellt.

Um die Werte miteinander vergleichen zu können, muß man sie auf gleiche Temperatur beziehen; gewählt wurde 20° . Man kann abschätzen, daß die Lösungswärmen bei 20° um 1,5 bis 2 kcal größer sind als bei 0° . Man gewinnt so die Werte der Tab. 2, in der die Lösungswärmen im Wasser und in 9,2% iger Salzsäure, bei GaCl_3 und FeCl_3 auch bei größeren HCl-Konzentrationen angegeben sind. Soweit eine direkte Bestimmung bei 9,2% HCl fehlt, wurde interpoliert.

Obwohl die zur Aufstellung der Tab. 2 benutzten Werte zum Teil von ganz verschiedenen Beobachtern stammen, ordnen sie sich einander gut zu, und man erhält ein sehr regelmäßiges Bild: Mit steigender Salzsäurekonzentration der Lösung nimmt die Lösungswärme durchweg erheblich ab, und zwar in allen Fällen um die gleiche Größenordnung. Die Tabelle zeigt damit einmal mehr, daß man bei der Auswertung und Kombination thermochemischer Daten die Anwesenheit von Lösungsgenossen nicht vernachlässigen darf, da man sonst unter Umständen ganz entstellte Werte erhalten kann.

Der Grund für die in der Tab. 2 zusammengestellten Abnahme der Lösungswärmen mit steigender Salzsäurekonzentration liegt offenbar darin, daß die H^+ - und Cl^- -Ionen die Wassermoleküle sehr stark binden. Infolgedessen werden bei der Auflösung von Halogeniden

¹⁾ H. BOMMER u. E. HOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941), 368.

Tabelle 1
Gemessene Werte

Substanz	t°	% HCl	Lösungs- wärme kcal/Mol	Literatur
AlCl_3	20°	0	78,09	W. A. ROTH u. A. BÜCHNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 87.
	0°	9,2	71,7	W. KLEMM u. E. TANKE, Z. anorg. allg. Chem. 200 (1931), 343.
GaCl_3	20°	0	45,1	W. A. ROTH u. A. BÜCHNER (s. oben).
	27°	9,2	39,0	W. KLEMM, W. TILK u. H. JACOBI, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932), 187.
	20°	18,7	32,0	E. SCHWARZ VON BERGKAMPF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 847.
InCl_3	20°	0	23,2 ₅	W. A. ROTH u. A. BÜCHNER (s. oben)
	0°	9,2	16,9	W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927), 241.
LaCl_3	20°	0	31,6	H. BOMMER u. E. HOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941), 368.
	20°	14,1	26,4	
FeCl_3	Zimmer- temp.	0	31,61	R. FLÜGGE, Diplomarbeit, Braun- schweig (1931) vgl. LANDOLT- BÖRNSTEIN - ROTH - SCHEEL, 5. Aufl. 2. Erg.-Bd., II. Teil, S. 1533.
		0,34	31,5	
		3,11	29,64	
		15,02	23,54	
		20,71	20,30	
		33,60	11,23	
		35,80	9,87	
		37,50	8,88	

Tabelle 2
Lösungswärmen bei 20°

	H_2O	Δ	9,2% HCl	Δ	18,7% HCl	Δ	37,5% HCl
AlCl_3	78,1	4,6	73,5				
GaCl_3	45,1	6,6	38,5	6,5	32,0		
InCl_3	23,2	4,7	18,5				
LaCl_3	31,6	3,1	28,2	(3,7)	(24,5)		
FeCl_3	31,6	5,1	26,5	4,8	21,7	12,8	8,9

in stark salzsaurer Lösung die zur Hydratation der Me^{3+} -Ionen erforderlichen H_2O -Moleküle nur dadurch zur Verfügung gestellt werden können, daß die in der Salzsäurelösung vorhandenen Hydratkomplexe

zum Teil zerstört werden¹⁾. Ferner dürfte eine Rolle spielen, daß die hochgeladenen Kationen mit den Cl^- -Ionen Komplexe etwa vom Typ $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ bilden; die Bildung dieser Komplexe in Lösung scheint ein stark endothermer Vorgang zu sein.

Auf Grund der Annahme, daß die Komplexbildung für den Gang der Lösungswärmen von Bedeutung ist, kann man den Versuch machen, die feineren Abstufungen der Δ -Werte zu deuten; dabei muß man sich freilich bewußt sein, daß man vielleicht schon die Grenze der Zuverlässigkeit der Werte überschreitet. Plausibel wäre aber unter dieser Annahme, daß der Δ -Wert bei LaCl_3 kleiner ist als bei AlCl_3 und bei InCl_3 kleiner als bei GaCl_3 ; denn mit steigendem Kationenradius wird bei gleicher Außenelektronenkonfiguration die Tendenz zur Komplexbildung abnehmen. Wenn andererseits bei praktisch gleicher Kationengröße der Δ -Wert bei GaCl_3 größer ist als bei AlCl_3 , so dürfte dies damit zusammenhängen, das Ionen mit Cu^+ -Ionenkonfiguration größere Neigung zur Komplexbildung aufweisen als solche mit Edelgaskonfiguration. Auch die Einordnung von FeCl_3 bringt nichts Überraschendes.

Mit der Tab. 2 nicht im Einklang ist der Umstand, daß ROTH und BÜCHNER in 0,023-n HCl einen etwas größeren Wert für die Lösungswärme von Aluminiumchlorid finden als in Wasser. Die einfachste Erklärung hierfür ist die Annahme, daß das benutzte Präparat eine ganz geringe Menge Oxychlorid enthielt, das sich z. B. bei der Darstellung durch Reaktion mit der Gefäßwand gebildet haben könnte. Es ist natürlich aber auch denkbar, daß die Lösungswärme mit steigender Salzsäurekonzentration erst etwas ansteigt und dann wieder abfällt. Hiergegen spricht allerdings, daß FLÜGGE beim FeCl_3 einen solchen Effekt nicht gefunden hat. Die Entscheidung läßt sich selbstverständlich nur durch neue systematische Messungen erbringen.

Zusammenfassung

An Hand von Literaturdaten wird gezeigt, daß die Lösungswärme von Trichloriden mit steigender Salzsäurekonzentration der Lösung stark abnimmt. Die hierfür in Frage kommenden Gründe werden besprochen und ein Erklärungsversuch für die Feinheiten der Abstufung gegeben.

¹⁾ Es muß an dieser Stelle auf den von W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 384, hervorgehobenen Gesichtspunkt hingewiesen werden, daß hochkonzentrierte Salzsäure nicht mehr als eine wäßrige Lösung anzusehen ist, sondern als geschmolzenes Chlorwasserstoffhydrat von durchaus individuellen Eigenschaften.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1941.

Über Metallcarbonyle. XLI¹⁾

Die Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl durch Hochdrucksynthese aus Halogeniden in vergleichender Darstellung

Von W. HIEBER, H. BEHRENS und U. TELLER

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen speziell aus Kobalthalogeniden durch Hochdrucksynthese Kobaltcarbonyl entsteht. Schon damals wurde angenommen, daß die hierbei gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für die Halogenide von Eisen und Nickel Geltung haben und damit über den engeren Rahmen der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl hinaus allgemeinere Bedeutung besitzen³⁾. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Reaktionsbedingungen für die Bildung von Eisenpentacarbonyl und Nickeltetracarbonyl⁴⁾ aus den Halogeniden dieser Metalle untersucht. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse wurden die Umsetzungen quantitativ stets unter gleichen Bedingungen — hinsichtlich Druck, Laufzeit, Substanzmenge, Art des Beimetalls — durchgeführt. Auch die Arbeitsmethode schließt sich den früheren Erfahrungen an. Es kamen mit Kupfer ausgekleidete Autoklaven zur Verwendung und jeder einzelne Ansatz wurde quantitativ aufgearbeitet, wobei die Menge des umgesetzten Halogenids bestimmt wurde.

¹⁾ XL. Mitteilung vgl. Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 276.

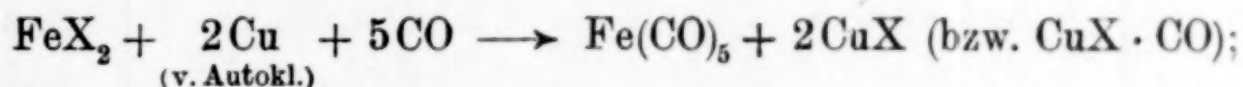
²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 145.

³⁾ Auf die großtechnische Bedeutung solcher Reaktionen, und zwar namentlich von Oxyden oder Sulfiden carbonylbildender Metalle mit CO, wurde schon wiederholt hingewiesen; vgl. z.B. die Patentschriften der I.G. Farbenindustrie A.-G., so besonders D.R.P. 535 437 (1931), Dr. L. SCHLECHT u. Dr. E. KEUNECKE; sowie D.R.P. 618 108 (1935), Dr. L. SCHLECHT u. Dr. M. NAUMANN.

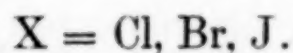
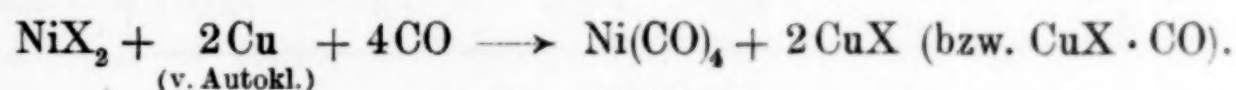
⁴⁾ Die Versuche über die Hochdrucksynthesen von Nickelcarbonyl vgl. H. BEHRENS, Diss. T. H. München (1940).

I. Das Verhalten der reinen Eisen(II)- und Nickel(II)-Halogenide gegenüber Kohlenoxyd

Wie schon bei den Kobalthalogeniden hat sich auch bei denen des Eisens und Nickels die Abhängigkeit der Tendenz zur Carbonylbildung von der Natur des Halogens bestätigt. Setzt man die wasserfreien Halogenide der zweiwertigen Metalle¹⁾ unter Vermeidung direkter Berührung mit dem Autoklavenmetall der Einwirkung von Kohlenoxyd bei 200 Atm. und 200—250° 15 Stunden aus, so erhält man stets beim Jodid die bei weitem größte Carbonylausbeute, während beim Bromid und Chlorid nur geringfügige Umsetzung eintritt. Die Kupferwandung des Reaktionsraumes ist nach der Reaktion mit einer Schicht von CuJ bzw. den Verbindungen CuBr·CO und CuCl·CO bedeckt. Bildung von Halogenkohlenoxyd wird nicht beobachtet²⁾, d. h. die Reaktion verläuft im Endeffekt im Sinne der Gleichung:



und



Es zeigt sich nun, daß der Umfang der Bildung von Fe(CO)₅ durch Hochdrucksynthese aus Eisen(II)-Halogeniden allgemein erheblich geringer ist als bei den entsprechenden Versuchen mit Kobalthalogeniden. Unter denselben Bedingungen, bei denen Kobaltjodid quantitativ Kobaltcarbonyl gibt³⁾, entsteht bei Verwendung von Eisen(II)-Jodid das Pentacarbonyl nur im Umfang von 50 bis 75%, daneben liegt ausschließlich Eisentetracarbonyljodid, Fe(CO)₄J₂.

¹⁾ Eisen(III)-Halogenide werden unter CO-Druck bei höherer Temperatur leicht zu Eisen(II)-Halogeniden reduziert, so daß solche Versuche sich von vornherein auf diejenigen mit Eisen(II)-Halogeniden zurückführen lassen.

²⁾ Es ist übrigens möglich, daß hierbei mit Chlorid oder Bromid wenigstens intermediär Halogenkohlenoxyd auftritt. Besondere Versuche haben nämlich inzwischen ergeben, daß Phosgen unter CO-Druck mit Kupfer (vom Autokl.) reagiert: $2\text{Cu} + \text{COCl}_2 \xrightarrow{\text{CO-Druck}} 2\text{CuCl} \cdot \text{CO}$; ebenso sogar bei gewöhnlichem Druck im COCl₂-Strom unter Bildung von CuCl (bei 210°) oder CuCl₂ (bei 300°). Damit erklärt sich bereits das Fehlen von Phosgen im Abgas des Autoklavenansatzes. Die früher, W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 146, aufgestellte Schlußweise ist somit nicht streng stichhaltig; indessen ist nach wie vor anzunehmen, daß tatsächlich die Tendenz zur Halogenabsplattung die Umsetzungen bestimmt.

³⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 147.

vor. Das Eisen(II)-Jodid wurde also auch vollständig in CO-Verbindungen übergeführt, nur ist hier das Carbonyljodid schon durch so große Beständigkeit ausgezeichnet, daß eine weitere Umwandlung in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erst unter schärferen Bedingungen erfolgt (vgl. u.) und zudem wesentlich von seinen Eigenschaften abhängt¹⁾. Letzterer Umstand erklärt die in Erscheinung tretenden Schwankungen der Pentacarbonylausbeute.

Tabelle 1

Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl (in %) aus reinen Halogeniden

200 Atm. CO-Anfangsdruck, 200° bzw. 250°, Reaktionsdauer 15 Stunden

Halogenide der Eisenmetalle	Temp.	Chlorid	Bromid	Jodid
Fe	200°	0	0	50—75 ²⁾
	250°	0	1,5	—
Co ³⁾	200°	2,5	4,5	100
	250°	3,5	9,1	100
Ni	250°	2,0	1,0	100

Der im Vergleich zum Chlorid und Bromid außerordentlich glatte Umsatz der Jodide erklärt sich gerade aus der intermediären Bildung der betreffenden Carbonyljodide $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$, wie schon früher³⁾ hervorgehoben wurde. Von diesen ist besonders das letztere recht charakteristisch. Es entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter einem CO-Druck von etwa 6 Atm.⁴⁾. Die Monokohlenoxyd-Kobaltverbindung ist dagegen erheblich labiler, sie zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur unter CO-Abgabe und entsteht erst bei entsprechend viel höheren Drucken (100 Atm.). Die primäre CO-Anlagerung ist für die weitere Bildung der reinen Kohlenoxydverbindung wesentlich. Das erste Molekül Kohlenoxyd spielt nämlich die Rolle des „Schrittmachers“⁵⁾, der die Aufnahme von weiteren CO-Molekülen und damit die Carbonylbildung

¹⁾ Diese werden von der Verteilung des Ausgangsmaterials (FeJ_2), der Reaktionsdauer, dem Tempo der Temperatursteigerung u. dgl. bestimmt. Vgl. hierüber: W. HIEBER u. H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 305.

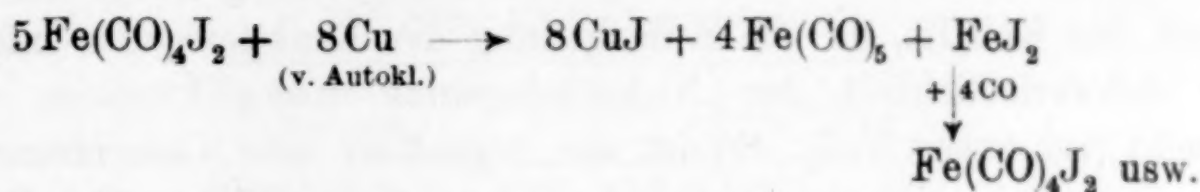
²⁾ Rest $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$.

³⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 147.

⁴⁾ W. HIEBER u. H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 305.

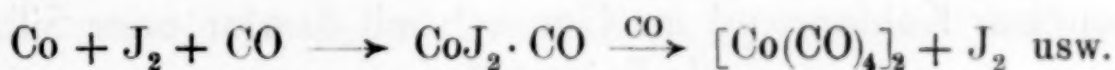
⁵⁾ Vgl. hierzu W. BILTZ, Naturwiss. **13** (1925), 500; W. BILTZ u. F. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 351.

vorbereitet. Diese erfolgt aus den Carbonyljodiden unter charakteristischer CO-Disproportionierung, die durch die halogenbindende Wirkung des Autoklavenmetalls wesentlich begünstigt wird, um so mehr, als die Carbonyljodide infolge ihrer Flüchtigkeit sich im Reaktionsraum verteilen:



Die Stabilität des Carbonyljodids ist hierbei außerdem von Bedeutung: je größer sie ist, desto schwerer tritt auch die Disproportionierung unter Bildung der reinen Carbonylverbindung ein, und so erklärt sich bereits, daß der Umfang der Bildung des reinen Carbonyls aus FeJ_2 hinter der aus CoJ_2 zurückbleibt¹⁾.

Weitere Versuche, die im Anschluß hieran unternommen wurden, haben ergeben, daß schon eine geringe Menge Jod, die fein verteiltem Eisen oder Kobalt beigemischt wird, die Carbonylbildung wesentlich erleichtert. Primär bildet sich hierbei Carbonyljodid, und zwar in feiner Verteilung, d. h. in aktiver Form, hernach das reine Carbonyl, während abgespaltenes Jod sich wieder mit dem Metall (Co oder Fe) verbindet, so lange bis die Umsetzung vollendet ist:



Es erklärt sich somit die „katalytische Wirkung“ des Jods bei der Carbonylbildung²⁾.

Vom Nickeljodid konnte eine Kohlenoxydverbindung zwar nicht mehr gefaßt werden; die Stabilität der Carbonyljodide fällt in der Reihe $\text{Fe} \longrightarrow \text{Co} \longrightarrow \text{Ni}$ stark ab, so daß ein solches vom letzteren unter greifbaren Bedingungen nicht mehr existiert. Dennoch ist die praktisch vollständige Umsetzung des NiJ_2 mit CO bei höheren Drucken wohl ähnlich zu erklären; insbesondere im Hinblick auf die wiederum nur geringe Carbonylbildung bei den anderen Halogeniden, die infolge ihrer Salznatur zur CO-Anlagerung auch unter scharfen Bedingungen kaum befähigt sind. Zudem kann

¹⁾ Abgesehen davon, daß das Optimum der Carbonylbildung bei Fe und Co in verschiedener Weise druck- und temperaturabhängig ist, vgl. unten.

²⁾ Über die technisch bedeutungsvolle, wohl im ähnlichen Sinne zu verstehende Rolle des Schwefels bei der Carbonylbildung, vgl. noch unveröffentlichte Versuche von O. GEISENBERGER, Dipl.-Arbeit, T. H. München (1941); sowie W. HIEBER, Die Chemie 55 (1942), 7, 24.

gerade ein labiles Nickelcarbonyljodid, das nur bei höherem CO-Druck primär entsteht, die Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ begünstigen, ähnlich wie schon beim labilen $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$.

Schließlich muß noch bemerkt werden, daß die Genauigkeit der Versuche mit Nickelhalogeniden nicht so groß ist wie bei denen des Kobalts, da die Aufarbeitung des Reaktionsgutes infolge der Schwerlöslichkeit der Nickelhalogenide Komplikationen verursacht (vgl. exper. Teil). So ist die gegenüber dem Chloridversuch sogar etwas geringere Carbonylausbeute beim NiBr_2 (Tabelle 1) angesichts der kleinen Absolutwerte wohl nur als Versuchsfehler zu deuten.

Der Vergleich der Versuche, besonders mit den Bromiden, erweckt den Eindruck, daß die Carbonylbildung der Eisenmetalle beim Kobalt bevorzugt erfolgt. Indessen ist gegenüber allgemeinen Folgerungen dieser Art Kritik geboten und es wird später gezeigt werden, daß ein solcher Vergleich nur bedingte Geltung hat, zumal das Bildungsbestreben der einzelnen Metallcarbonyle ja in verschiedener Weise stark von der Temperatur und vom Druck abhängig ist.

II. Das Verhalten der Halogenide der Eisenmetalle gegenüber Kohlenoxyd im Gemisch mit Kupfer oder Silber als Beimetallen

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse, wie der Erfahrungen mit Kobalthalogeniden war zu erwarten, daß der Zusatz eines halogenbindenden Beimetalls die Carbonylbildung ganz erheblich begünstigt. Sämtliche Versuche wurden wiederum mit Präparaten derselben Herkunft (Halogenid und Beimetall) unter denselben Bedingungen, nämlich 200° oder 250° und 200 Atm. CO-Anfangsdruck (entsprechend etwa 350 oder 390 Atm. „Betriebsdruck“, je nach der Temperatur) und 15 Stunden Laufzeit, durchgeführt. Die früher betonten Voraussetzungen bezüglich der CO-Konzentration und Umsatzgeschwindigkeit waren damit erfüllt, d. h. es findet während der Reaktion kein merklicher Druckabfall statt, und nach 15 Stunden ist die Umsetzung als beendet anzusehen.

Eisen(II)-Jodid gibt unter diesen Voraussetzungen, d. h. wenn das Präparat zuvor mit Cu-Pulver innig vermischt wird, bereits bei 200° praktisch quantitativ Pentacarbonyl:



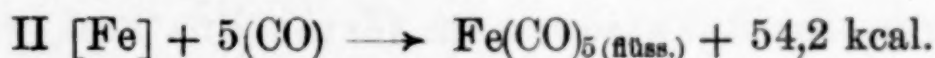
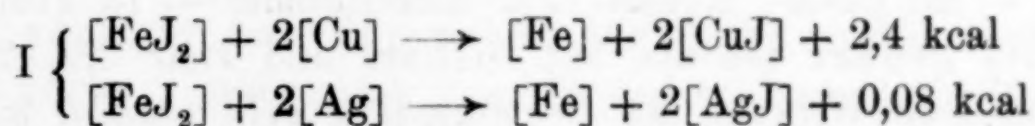
daß nicht genau 100% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gefunden wurden, sondern nur 97—98%, ist lediglich auf die Adsorption des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Substanzgemisch zurückzuführen.

Tabelle 2

Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus FeJ_2 -Cu und Ag-Gemischen
200 Atm., 200°, 15 Stunden

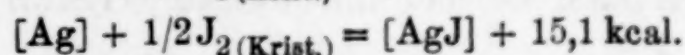
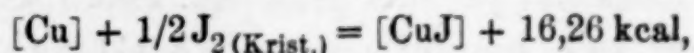
Beimetal (Molverh.)	4 Cu/ FeJ_2	6 Ag/ FeJ_2
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ in %	97,6; 97,7	92,5

Silber als Beimetal scheint den Umfang der Carbonylbildung, ähnlich wie bei den analogen Versuchen mit Kobalthalogeniden, bereits herabzusetzen. Wesentliche Ursache hierfür ist wiederum die Wärmetönung der FeJ_2 -Reaktion mit dem Beimetal, die bei der Umsetzung mit Kupfer immer noch etwas größer ist als bei der mit Silber¹⁾:



Nickeljodid setzt sich wie Kobaltjodid schon allein, d. h. ohne Beimetal, quantitativ unter Carbonylbildung um (200°, 200 Atm.), wie die Versuche mit den reinen Halogeniden ergeben haben (Tab. 1). Für die Frage der Funktion von Begleitmetallen bei der Hochdrucksynthese von Eisen- und Nickelcarbonyl aus den Halogeniden steht daher, wie früher bei den Versuchen mit Kobalthalogeniden, nur noch das Chlorid und Bromid zur Diskussion. Zum Vergleich wurden, wie bei den Versuchen mit Kobalthalogeniden, dieselben Mengenverhältnisse von Halogenid und Beimetal verwendet, nämlich 4 Atome Cu oder 3 Atome Ag pro Halogenid. Die Ergebnisse für die Bromide sind in folgender Tab. 3 zusammengefaßt, die Angaben beziehen sich auf die prozentuale Carbonylausbeute.

¹⁾ LANDOLT BÖRNSTEIN, 5. Aufl. 2. Bd. (1923), S. 1532 ff.



W. HIEBER u. A. WOERNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 287.

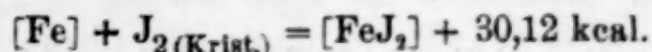


Tabelle 3

Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonil (in %) aus den Bromiden im Gemisch mit Cu- und Ag-Pulver
200 Atm. CO, 250°, 15 Stunden

Bromid : Silber 1 : 3			Bromid : Kupfer 1 : 4		
FeBr ₂	CoBr ₂	NiBr ₂	FeBr ₂	CoBr ₂	NiBr ₂
7,5	28,8	19,2	19,5 ^{*)}	75,8	52,8

^{*)} bei 200°: 8,8% Fe(CO)₅.

Gegenüber den Reaktionen mit den reinen Bromiden (Tab. 1) ist also eine erhebliche Umsatzsteigerung eingetreten, und zwar bei den Versuchen mit Kupfer als Begleitmetall stets noch weit mehr, als bei denen mit Silber. Man kann sogar feststellen, daß die Wirkung des Kupfers für die Carbonylausbeute in allen 3 Fällen — für Eisen-, Kobalt- und Nickelbromid — in gleichem Verhältnis größer ist als bei Silber, und zwar 2,6—2,7mal. Die verschiedene Wirkung der Begleitmetalle geht parallel mit den Wärmetönungen der Reaktionen im festen Zustand, wie sie sich aus den Bildungswärmen der Halogenide ergeben und in Tab. 4 zusammengefaßt sind¹⁾.

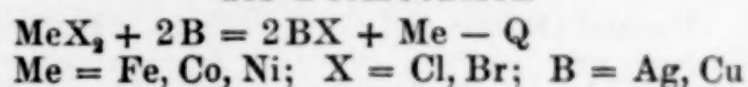
Stets sind die Werte der Wärmetönungen der Reaktionen mit Kupfer größer als diejenigen der Umsetzungen mit Silber, was natürlich auf die etwas höhere Bromidbildungswärme des CuBr gegenüber AgBr zurückzuführen ist. Die Differenz der Q-Werte bei den Versuchen mit Cu und Ag ist stets dieselbe, erstere sind bei den Umsetzungen mit den Bromiden immer um 1,58 kcal größer. Dies ist auch die Ursache dafür, daß der Umfang der Carbonylbildung bei den Ansätzen mit Cu als Begleitmetall immer im gleichen Maß, 2,6—2,7mal höher ist, als bei den Versuchen mit Ag.

Stellt man wie früher beim Kobalt²⁾, auch bei den Versuchen mit FeBr₂ und NiBr₂ den Umsetzungen in CO-Atmosphäre diejenigen in indifferentem Argon an die Seite, so zeigt sich eindrucksvoll, daß der Grad der Umsetzung in festem Zustand in jedem Fall der Wärmetönung der Reaktion parallel geht (vgl. Tab. 5, S. 34, Versuche in Argon). Es handelt sich hierbei um echte Gleichgewichte, wie

¹⁾ Vgl. hierzu die Reaktionen mit FeJ₂ und Ag oder Cu, Tab. 2.

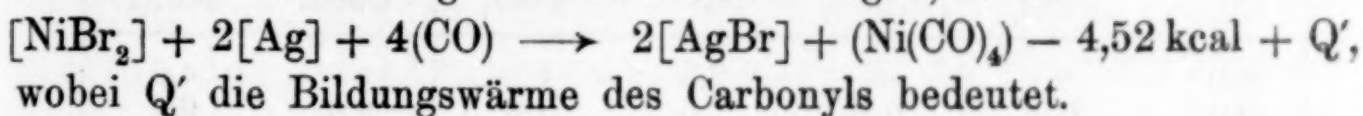
²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 152.

Tabelle 4
Wärmetönungen der Trockenreaktionen von Eisen-, Kobalt-,
Nickelchloriden- und Bromiden im Gemisch mit Cu oder Ag
als Beimetallen



Bildungswärme i. kcal der Halogenide MeX_2	Wärmetönungen Q in kcal bei den Reaktionen m. d. Begleitmetallen ⁴⁾		Differenz der Q-Werte m. Ag u. Cu als Beimet.
	Ag	Cu	
Chloride { Fe + 82,2 ¹⁾ Co + 76,4 ²⁾ Ni + 74,53 ³⁾	- 20,98 - 15,18 - 13,31	- 17,9 - 12,2 - 10,33	3,08
Bromide { Fe + 59,87 ¹⁾ Co + 55,0 ²⁾ Ni + 52,9 ³⁾	- 11,49 - 6,62 - 4,52	- 9,91 - 5,04 - 2,94	1,58

früher bei der Reaktion $\text{CoBr}_2 + \text{Ag}$ und $\text{AgBr} + \text{Co}$ bewiesen wurde⁵⁾. Das Kohlenoxyd ist diejenige Reaktionskomponente, die die gegenüber den Versuchen in Argon auf das 2—6fache gesteigerte Umsetzung des Bromids bedingt. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Wärmetönung der Reaktion in Kohlenoxyd gerade um die Bildungswärme des Carbonyls größer ist, als bei der Umsetzung im indifferenten Argon, z. B.:



¹⁾ Bildungswärme von $[\text{FeCl}_2]$ und $[\text{FeBr}_2]$ vgl. W. HIEBER u. A. WOERNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 287.

²⁾ Bildungswärmen $[\text{CoCl}_2]$ und $[\text{CoBr}_2]$ vgl. die Angaben bei W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 155 u. 153.

³⁾ Bildungswärme des $[\text{NiCl}_2]$: aus $[\text{Ni}] + (\text{Cl}_2) + 74,53 \text{ kcal}$ (J. THOMSEN), LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Bd. (H. W.) S. 1530 ff. — Bildungswärme des $[\text{NiBr}_2]$: aus der Bildungswärme von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{aq}$ u. der Lösungswärme des $[\text{NiBr}_2]$: $[\text{Ni}] + \text{Br}_{2\text{fl.}} + \text{aq} = \text{NiBr}_2 \cdot \text{aq} + 71,82 \text{ kcal}$ (J. THOMSEN), LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Bd. (H. W.), S. 1530 ff.; $[\text{NiBr}_2] + \text{aq} = \text{NiBr}_2 \cdot \text{aq} + 18,9 \text{ kcal}$. (G. GRUT), LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Erg.-Bd. S. 844; daraus $[\text{Ni}] + \text{Br}_{2\text{fl.}} = [\text{NiBr}_2] + 52,9 \text{ kcal}$.

⁴⁾ Die für die Berechnung der Wärmetönungen Q zugrunde gelegten Bildungswärmen der Beimetallhalogenide BX wurden den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen:

Für $[\text{AgCl}]$: aus $[\text{Ag}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) + 30,61 \text{ kcal}^*)$;

„ $[\text{CuCl}]$: „ $[\text{Cu}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) + 32,1$ „ ^{**)};

„ $[\text{AgBr}]$: „ $[\text{Ag}] + \frac{1}{2}\text{Br}_{2\text{fl.}} + 24,19$ „ ^{*)};

„ $[\text{CuBr}]$: „ $[\text{Cu}] + \frac{1}{2}\text{Br}_{2\text{fl.}} + 24,98$ „ ^{*)}.

^{*)} LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Bd. S. 1532 ff.

^{**)} LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd. S. 1505.

⁵⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 153.

Tabelle 5

Umsetzung von Eisen-, Kobalt- und Nickelbromid-Metallgemischen (in %) in Argon bzw. Kohlenoxydatmosphäre (200 Atm., 250°, 15 Std.)

	Bromid : Silber = 1 : 3		Bromid : Kupfer = 1 : 4	
	in CO	in Argon	in CO	in Argon
FeBr ₂	7,5	3,8	19,5	7,6
CoBr ₂	28,8	6,2	75,8	12,4
NiBr ₂	19,2	6,1	52,8	11,8

Sinngemäß dieselben Verhältnisse zeigen sich, wenn man zu den Chloriden übergeht. Die Carbonylbildung erfolgt hier, entsprechend der Abstufung der Wärmetönungen der Reaktionen im festen Zustand (vgl. Tab. 4), in erheblich geringerem Umfange, wenn auch schon eine gewisse Umsatzsteigerung gegenüber den Kohlenoxydreaktionen mit den reinen Chloriden eingetreten ist.

Tabelle 6

Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl (in %) aus den Chloriden im Gemisch mit Cu- und Ag-Pulver (200 Atm. CO, 15 Std.)

Temperatur	Chlorid : Ag = 1 : 3			Chlorid : Cu = 1 : 4		
	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂
200°	—	—	2,8	0	—	4,9
250°	0,8	5,4	3,5	1,3	9,6	9,2

Die Übersicht zeigt ferner den starken Einfluß der Temperatur auf den Umfang der Carbonylbildung. Er beruht jedenfalls nicht nur auf einem Temperaturkoeffizienten der Bildungswärme von Chlorid und Carbonyl selbst, der vermutlich weniger bedeutungsvoll ist, als vielmehr darauf, daß der Umfang der Carbonylbildung sehr wesentlich von der Temperatur bestimmt wird, vielleicht sogar noch mehr als vom CO-Druck, der ja gleichfalls mit der Temperatur zunimmt (200 Atm. „Anfangsdruck“ bedeuten bei 200° 346 Atm., bei 250° 382 Atm. „Betriebsdruck“).

Der Mechanismus der Hochdrucksynthese von Carbonylen der Eisenmetalle aus ihren Halogeniden ist somit für jedes einzelne Metall, d. h. für die Eisen-, Kobalt- und Nickelhalogenide, im gleichen Sinne zu deuten; die schon früher am Fall der Kobalthalogenide aufgefundenen Regelmäßigkeiten be-

sitzen allgemeinere Gültigkeit und lassen sich genau so für Eisen- und Nickelhalogenide anwenden.

Es liegt nahe, schließlich auch die Carbonylausbeuten bei den Kohlenoxydreaktionen der Halogenide der Eisenmetalle miteinander zu vergleichen. In allen Fällen fällt das große Bildungsbestreben des Kobaltcarbonyls auf, obwohl die Wärmetönungen der Trockenreaktionen (vgl. Tab. 4) in Reihe der $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$ abgestuft sind und danach bei den Nickelhalogeniden die größte Carbonylausbeute erwartet werden müßte. Diese Reaktionen sind endotherm und verlaufen erst mit positiver Wärmetönung in CO-Atmosphäre, d. h. sie werden durch die Bildungswärmen der Carbonyle (Q' , Gleichung S. 33) übertroffen. Diese betragen für gasförmiges Carbonyl aus Metall und Kohlenoxyd für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 63,58 kcal/Mol¹⁾ und für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 43,3 kcal/Mol²⁾; der Wert für Kobaltcarbonyl³⁾ dürfte dazwischen liegen. Angesichts der erheblichen Differenzen dieser Carbonylbildungswärmen Q' könnte man eine Abstufung bei der Carbonylbildung aus den Halogeniden der Eisenmetalle in der Reihenfolge $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ erwarten, was aber nicht den Versuchsergebnissen entspricht. Nun sind die Wärmetönungen dieser Reaktionen in CO-Atmosphäre zweifellos selbst schon stark temperaturabhängig, und zwar wiederum verschieden für die einzelnen Metalle; hinzu kommt der Einfluß des Drucks, der sich gleichfalls für die einzelnen Systeme in verschiedenem Sinne auswirkt. So hat ein derartiger Vergleich des Bildungsbestrebens der Carbonyle der Eisenmetalle bei den obigen Reaktionen nur bedingte Geltung. Bei anderen Bedingungen (Temp. und Druck) können sich die Verhältnisse wesentlich verschieben. Endlich mag noch die Verschiedenheit der Präparate eine Rolle spielen, die sich für die Eisen-, Kobalt- und Nickelhalogenide natürlich nicht unter den gleichen Bedingungen herstellen lassen und sich daher in ihrer Aktivität erheblich unterscheiden.

Wenn somit die Ergebnisse der Hochdrucksynthesen der Metallcarbonyle der Eisenreihe aus den betreffenden Halogeniden auch

¹⁾ Bildungswärme für flüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei konstantem Vol. $54,2 \pm 0,7$ kcal; A. MITTASCH, Z. angew. Chem. 41 (1928), 829. Verdampfungswärme 9,38 kcal, M. TRAUTZ u. W. BADSTÜBNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35 (1929), 799. Daraus ergibt sich die Bildungswärme für gasförmiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu 63,58 kcal.

²⁾ A. MITTASCH, Z. physik. Chem. 40 (1902), 1.

³⁾ Etwa 55 kcal geschätzt für $\frac{1}{2} [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

nicht miteinander verglichen werden dürfen, so bleibt doch als wesentliches positives Ergebnis, daß innerhalb der Versuchsreihe eines jeden Metalls stets dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten, wie sie im einzelnen begründet worden sind.

Experimenteller Teil

I. Bemerkungen zur Arbeitsmethode

Die Durchführung der Hochdruckversuche erfolgte in dem mit Kupfer oder Silber ausgekleideten Stahlautoklaven nach der früher¹⁾ mehrfach beschriebenen Methode.

Die wasserfreien Eisen(II)-Halogenide wurden aus den betreffenden Carbonylhalogeniden²⁾ durch thermische Zersetzung im engen Verbrennungsrohr und gut getrockneten CO₂-Strom dargestellt. Wasserfreies Nickelchlorid und -bromid wurden durch Entwässern der Hexahydrate bei 400° erhalten. Eine bei höherer Temperatur beginnende Sublimation wurde vermieden, um (wie bei den Kobalthalogeniden) die Aktivität der Präparate nicht zu beeinträchtigen. Wasserfreies Nickeljodid wird zweckmäßig aus Nickelhexamminjodid hergestellt, das im Vakuum bei etwa 220° über die Stufe des Diamminsalzes zum Nickeljodid abgebaut wird. Die Reinheit sämtlicher Halogenide wurde durch Analyse kontrolliert. Für jede Versuchsreihe werden jeweils Präparate derselben Herkunft verwendet.

Für die quantitative Aufarbeitung der Ansätze ist es notwendig, die schon früher empfohlenen dickwandigen Glaseinsatzgefäße zu verwenden³⁾. Dieselben dürfen auch nicht beim Schließen des Autoklaven zertrümmert werden, da sonst der Reaktionsrückstand in den Autoklavenraum gelangen und die quantitative Aufarbeitung damit erschweren würde. Vor dem Einführen der mit dem Eisen- oder Nickelhalogenid bzw. dessen Gemisch mit Beimetall beschickten Ampulle empfiehlt es sich daher, den Ampullenhals mit dem Glasmesser anzuritzen und abzubrechen. Mit dem Silberstempel wird dann leicht die Ampulle ohne Beschädigung des Einsatzgefäßes zertrümmert.

Nach Beendigung eines Versuches und Abkühlen des Autoklaven wird das Gas bei vorsichtigem Öffnen des Ventils zur Zersetzung des gebildeten Eisen- oder Nickelcarbonyls durch alkalisches Wasserstoff-

¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 266; W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 156.

²⁾ W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 193; W. HIEBER u. H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 296; W. HIEBER u. A. WIRSCHING, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 57.

³⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 156.

peroxyd geleitet oder direkt abgebrannt. Es ist auch unerläßlich, sich nach jedem Versuch davon zu überzeugen, daß der Autoklav dicht gehalten hat. Ein Druckabfall von 10 oder 20 Atm. kann bereits eine Verschiebung des Versuchsergebnisses zur Folge haben, wie es überhaupt von Bedeutung ist, daß immer die gleichen Bedingungen eingehalten werden. Hervorgehoben sei noch, daß der verwendete „Anfangsdruck“ von 200 Atm. einem „Betriebsdruck“ von etwa 350 Atm. bei 200° und 380 Atm. bei 250° entspricht (S. 34).

II. Aufarbeitung und Bestimmung des Umsatzes

Eine direkte Bestimmung des bei den Reaktionen gebildeten Eisen- und Nickelcarbonyls wäre an sich wegen ihrer Leichtflüchtigkeit im Gegensatz zum Kobaltcarbonyl denkbar. Es wurde daher versucht, das gebildete Eisencarbonyl beim Abblasen des Kohlenoxyds nach der Reaktion durch Durchleiten durch alkalisches Wasserstoff-superoxyd unter Abscheidung von Eisen(III)-Hydroxyd zu zersetzen, bzw. aus dem entstandenen Nickelcarbonyl das Nickel in Heizspiralen oberhalb 250° thermisch abzuscheiden. Hierbei zeigte sich jedoch, daß ein Teil des Carbonyls vom Reaktionsgut bzw. in Autoklaventeilen (besonders den Ventilen) zurückgehalten wird¹⁾.

So erwies es sich als notwendig, wie früher beim Kobalt, das nicht umgesetzte Metall analytisch zu bestimmen und aus der Differenz die Carbonylausbeute zu ermitteln. Dabei wurde so verfahren, daß das Reaktionsprodukt nach dem Abblasen von CO und gebildetem Carbonyl einige Zeit in das Vakuum einer Ölpumpe gebracht und anschließend die letzten Spuren Carbonyl durch mehrmaliges Digerieren und Verreiben mit Petroläther herausgelöst wurden. Der Rückstand kann dann mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, wobei die Halogenide — die des Nickels wegen ihrer Schwerlöslichkeit erst nach einigen Stunden — in Lösung gehen. Die Analyse des Eisens erfolgte nach Fällung als Hydroxyd titrimetrisch, die des Nickels in allen Fällen mit Dimethylglyoxim. Bei den Versuchen mit Beimetallen wird in Lösung gehendes Kupfer vorher mit H₂S abgetrennt.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, die bei den Umsetzungen in indifferenten Atmosphäre (Argon) erhalten wurden, werden die nicht umgesetzten Halogenide durch Lösen in Wasser von gebildetem Metall getrennt. Dies hat bei den Eisenhalogeniden unter Luftausschluß zu erfolgen, da sonst durch Hydrolyse und gleichzeitige Oxydation Eisen(III)-Hydroxyd entsteht.

¹⁾ Vgl. hierzu Anm. zur Tabelle 7, S. 38.

Sämtliche in den folgenden Tabellen angeführten Werte wurden selbstverständlich durch zahlreiche Parallelversuche kontrolliert.

III. Versuche mit reinen Eisen(II)- und Nickelhalogeniden

Tabelle 7 (Einzelwerte zu Tabelle 1)

Bildung von Eisen- und Nickelcarbonyl aus reinen Halogeniden
200 Atm. CO-Anfangsdruck; 200 bzw. 250°; 15 Stunden Reaktionsdauer

1	2	3	4	5	6	7	8
Sub- stanz	Einw. in g	Temp. in °	Analys. Menge	Verbr. cm ³ Thiosulf. bzw. Ni(DH) ₂ in g	Nicht- umges. Metall in g	Urspr. vorh. Metall in g	Ausbeute an Carbonyl in %
FeCl ₂	0,4575	200	—	36,1	0,2015	0,2015	0
FeCl ₂	0,5210	250	—	41,1	0,2295	0,2295	0
FeBr ₂	0,6852	200	—	31,77	0,1774	0,1774	0
FeBr ₂	0,4881	250	—	22,3	0,1245	0,1264	1,5
FeJ ₂	0,6190	200	—	9,85	0,0550	0,1116	50,7 ¹⁾
FeJ ₂	0,5867	200	—	7,0	0,0390	0,1058	63,0 ¹⁾
FeJ ₂	0,5422	200	—	4,3	0,0240	0,0977	75,4 ¹⁾
NiCl ₂	0,8653	250	100/500	0,3784	0,3845	0,3918	2,0
NiBr ₂	0,9148	250	100/500	0,2394	0,2432	0,2457	1,0
NiJ ₂	1,2346	250	100/500	0,0	0,0	0,2319	100

Erläuterungen zur Tabelle: Die Bezeichnung „Analysierte Menge“ in Spalte 4 gilt nur für die Nickelhalogenide und ist so zu verstehen, daß nur ein Teil (z. B. 100 cm³ entsprechend 100/500) der auf 500 cm³ aufgefüllten Lösung der nicht umgesetzten Halogenide analysiert wurde. Die Angabe Ni(DH)₂ in Spalte 5 bedeutet Nickeldimethylglyoxim und bezieht sich auf den so bestimmten Anteil. Der Reaktionsrückstand der Eisenhalogenide wurde stets in seiner Gesamtheit analysiert; die Spalte 5 gibt hier die verbrauchten cm³ Thiosulfat an. Die Angabe „Nichtumgesetztes Metall“ bezieht sich für Eisen und Nickel auf die Gesamtmenge. Aus den Werten der Spalte 6 und 7 erhält man durch Umrechnung die Menge des umgesetzten Metalles, d. h. die Ausbeute an Carbonyl.

¹⁾ Für diese Versuche liegen auch direkte Bestimmungen durch Zersetzung des entstandenen Eisenpentacarbonyls vor:

Fe aus Fe(CO)₅

In g	0,0552	0,0652	0,0727
In %	49,5	61,6	74,4

Die Werte sind infolge geringer Absorption des Fe(CO)₅ im Reaktionsgut oder Autoklaventeilen stets etwas zu niedrig.

IV. Der Einfluß des Jods bei der Carbonylbildung aus den reinen Metallen der Eisengruppe und Versuche zur Darstellung eines Nickelcarbonyljodides

Verhältnismäßig kleine Mengen Jod, z. B. etwa $\frac{1}{5}$ der stöchiometrisch berechneten Menge, die feinverteiltem Kobaltmetallpulver vor dem Aufpressen des Kohlenoxyds beigemischt werden, erleichtern bereits die Entstehung von Kobaltcarbonyl aus reinem Metall wesentlich. Noch weitgehender ist die Beeinflussung der Carbonylbildung durch die Anwesenheit von Jod beim Eisen¹⁾. Hier ergaben Versuche, daß schon spurenhafte Jodbeimengungen einen fast quantitativen Umsatz zu Pentacarbonyl zur Folge hatten. Eine 100%ige Ausbeute ist auch kaum im stationären System zu erwarten, da das reichlich gebildete Carbonyl die Oberfläche des Metalls bedeckt und so der weiteren Kohlenoxydeinwirkung entzieht. Druck und Temperatur betrugen 200 Atm. und 200°.

Zur Darstellung eines Nickelcarbonyljodides²⁾ wurden 0,2 g NiJ₂ 24, 48 und 96 Stunden, schließlich sogar 7 Tage der Einwirkung von 200 bis 250 Atm. Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Sofort nach dem Öffnen des Autoklaven wurde versucht, ein evtl. entstandenes Carbonyljodid durch Zersetzung mit Pyridin zu identifizieren. Eine Kohlenoxydabgabe konnte jedoch nicht festgestellt werden, vielmehr zeigte die Analyse, daß es sich nur um unverändertes Nickeljodid handelt.

Außerdem konnte festgestellt werden, daß nach der 7tägigen Einwirkung von CO geringe Mengen von Ni(CO)₄ entstanden waren. Es besteht die Möglichkeit, daß sich intermediär ein Carbonyljodid bildet, das aber unter normalen Umständen infolge rascher CO-Abgabe nicht mehr, wie das CoJ₂ · CO, zu fassen ist. Bei höherer Temperatur entsteht, wie schon betont, quantitativ Nickelcarbonyl.

V. Das Verhalten der Eisen- und Nickelhalogenid-Metallgemische

Zur Herstellung der Halogenid-Beimetallgemische wurden die wasserfreien Halogenide, wie schon erwähnt (vgl. oben Abschn. I), in kleine Ampullen abgefüllt und ihr Gewicht durch Wägung festgestellt. Die auf Grund der Einwaage berechnete Menge Metall wird dann in eine neue Ampulle gefüllt und das gewogene Halogenid hinzugegeben; das Umfüllen erfolgt wieder im Stickstoffstrom. Das Verhältnis Halogenid:Beimetall betrug für Silber 1:3 (mit Ausnahme FeJ₂:Ag = 1:6, vgl. Tab. 8) und für Kupfer stets 1:4. Nach dem sofortigen Zuschmelzen muß für eine innige Mischung durch kräftiges Schütteln des Inhaltes Sorge getragen werden.

¹⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen von O. GEISENBERGER.

²⁾ Vgl. hierzu die Versuche mit CoJ₂, W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 158.

Zur Verwendung gelangte ein sehr reines Silberpulver der Firma W. C. HERAEUS, Hanau a. M., sowie reduziertes Kupferpulver von KAHLBAUM, das vorher im Kohlenoxydstrom¹⁾ auf 350° erhitzt wurde, um ein absolut oxydfreies Produkt zu erhalten.

a) Eisen(II)-Jodid im Gemisch mit Silber und Kupfer

Tabelle 8 (Einzelwerte zu Tabelle 2)

Umsatz zu Carbonyl aus Eisen(II)-Jodid mit Kupfer und Silber als Beimetallen

200 Atm. Anfangsdruck; Temp. 200°; Einwirkungsdauer 15 Stunden

Einw. FeJ ₂ in g	Beimettall und Molverh.	Einw. Beimettall in g	Verbr. cm ³ Thio- sulfat	Fe im Rück- stand in g	Urspr. vorh. Fe in g	Umsatz zu Fe(CO) ₅ in %
0,5002	Cu, 1 : 4	0,4106	0,39	0,0021	0,0902	97,6
0,6136	Cu, 1 : 4	0,5039	0,45	0,0025 ²⁾	0,1106	97,7
0,3999	Ag, 1 : 6	0,4179	0,98	0,0054	0,0721	92,4

b) Eisen- und Nickelbromid im Gemisch
mit Silber und Kupfer

Tabelle 9 (Einzelwerte zu Tabelle 3)

Umsetzung von Eisen- und Nickelbromid im Gemisch
mit Silber und Kupferpulver

200 Atm. Anfangsdruck; Temp. 250°; Reaktionszeit 15 Stunden

Sub- stanz	Einw. in g	Beimettall in g Einw.	Analys. Menge	Verbr. cm ³ Thiosulfat bzw. Ni(DH) ₂ in g	Nicht umges. Metall in g	Metall urspr. vorh. in g	Umsatz Carbonyl in %
Halogenid : Silber = 1 : 3							
FeBr ₂	0,4872	0,7311	—	20,9	0,1167	0,1261	7,5
NiBr ₂	0,8482	1,2562	100/500	0,1812	0,1841	0,2278	19,2
Halogenid : Cu = 1 : 3							
FeBr ₂	0,5707	0,6729	—	24,14	0,1348	0,1478	8,8 ³⁾
FeBr ₂	0,4824	0,5688	—	18,0	0,1005	0,1249	19,5
NiBr ₂	1,0405	1,2115	100/500	0,1298	0,1318	0,2783	52,8

¹⁾ Reduktion im H₂-Strom ist zumindest bei den Versuchen mit Kobaltsalzen wegen der alsdann sehr leicht eintretenden Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff infolge der Anwesenheit von Spuren okkludierten Wasserstoffes zu vermeiden, vgl. W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 160.

²⁾ 0,75 % des Eisens im Rückstand konnten als Fe(CO)₅ in Petroläther ausgeschüttelt werden. Ein geringer Teil des gebildeten Pentacarbonyls wird also vom Substanzgemisch absorbiert, so daß kein 100% iger Umsatz festgestellt wird.

³⁾ Dieser Versuch wurde bei 200° durchgeführt.

c) Eisen- und Nickelchlorid im Gemisch
mit Silber und Kupfer

Tabelle 10 (Einzelwerte zu Tabelle 6)

Bildung von Carbonyl aus Eisen- und Nickelchlorid

200 Atm. CO-Anfangsdruck; Temp. 200—250°;

Silber und Kupfer als Beimetalle; Reaktionsdauer 15 Stunden

Sub- stanz	Einw. in g	Einw. Bei- metall in g	Temp. in °	Analys. Menge	Verbr. cm ³ Thiosulfat bzw. Ni(DH) ₂ in g	Nicht umges. Metall in g	Metall urspr. vorh. in g	Umsatz zu Carb. in %
Halogenid : Ag = 1 : 3								
FeCl ₂	0,3603	0,9200	250	—	28,2	0,1575	0,1587	0,8
NiCl ₂	0,6913	1,7278	200	100/500	0,2996	0,3044	0,3131	2,8
NiCl ₂	0,7249	1,8102	250	100/500	0,3118	0,3168	0,3283	3,5
Halogenid : Cu = 1 : 4								
FeCl ₂	0,3591	0,7204	200	—	28,33	0,1582	0,1582	0
FeCl ₂	0,3353	0,6727	250	—	26,1	0,1457	0,1477	1,3
NiCl ₂	0,7903	1,5513	200	100/500	0,3350	0,3403	0,3579	4,9
NiCl ₂	0,7837	1,5380	250	100/500	0,3178	0,3229	0,3549	9,2

VI. Versuche in indifferenter Atmosphäre (Argon)

Es hat sich bei den Versuchen in indifferenter Atmosphäre gezeigt, daß der Gasdruck an sich keine wesentliche Rolle spielt, wie es auch zu erwarten ist; ja die Umsetzungen können grundsätzlich auch im Vakuum durchgeführt werden. Indessen hat es sich mitunter als zuverlässiger erwiesen, unter Druck zu arbeiten, weil dadurch die Teilchen in intensivere Berührung miteinander kommen und damit die Umsetzungen in der erforderlichen Zeit gewährleistet werden; insbesondere aber ist Anwendung von Druck in Anbetracht der Flüchtigkeit der Halogenide günstiger.

Tabelle 11 (Einzelwerte zu Tabelle 5)

Umsetzung von Eisen- und Nickelbromid im Gemisch
mit Silber- und Kupferpulver

200 Atm. Argon-Anfangsdruck; Temp. 250°; Reaktionsdauer 15 Stunden

Sub- stanz	Einw. in g	Einw. Beimetal in g	Analys. Menge	Verbr. cm ³ Thiosulfat bzw. Ni(DH) ₂ in g	Metall nicht umges. in g	Urspr. vorh. Metall in g	Umsatz in %
Halogenid : Ag = 1 : 3							
FeBr ₂	0,4543	0,6817	—	20,25	0,1131	0,1176	3,9
NiBr ₂	0,8888	1,3164	100/500	0,2207	0,2243	0,2387	6,1
Halogenid : Cu = 1 : 4							
FeBr ₂	0,4049	0,4774	—	17,35	0,0968	0,1048	7,6
NiBr ₂	0,7475	0,8700	100/500	0,1743	0,1771	0,2012	11,8

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen a. Rh. danken wir für ihre Unterstützung.

Zusammenfassung

An Hand umfangreichen Versuchsmaterials wird der Mechanismus der Hochdrucksynthesen von Carbonylen der Eisenreihe aus ihren Halogeniden untersucht. Hierbei ergaben sich auch für die Bildung von Eisenpentacarbonyl oder Nickelcarbonyl dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie sie schon früher für die Entstehung von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden aufgedeckt wurden:

1. Die Carbonylbildung erweist sich zunächst abhängig von der Natur des Halogens und nimmt mit der Fähigkeit zur Halogenabspaltung, d. h. in der Reihe Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid zu. Für den besonders leichten Umsatz der Jodide spielen die primär entstehenden Carbonyljodide $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ oder $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$ eine wesentliche Rolle. Sie disproportionieren sich alsdann je nach ihrer Beständigkeit mehr oder weniger leicht in die reinen Carbonyle. So erklärt sich auch die „katalytische Wirkung“, die bereits Spuren Jod bei der Carbonylbildung aus Metall und Kohlenoxyd ausüben.

2. Die Anwesenheit halogenbindender Metalle, wie Kupfer oder Silber, begünstigt wesentlich die Entstehung von Metallcarbonylen aus den betreffenden Halogeniden, und zwar um so mehr, je größer die Bildungswärme der Halogenverbindungen dieser Metalle ist. Kupfer erweist sich so als wirksamer als Silber, und zwar bei allen Versuchen im selben Verhältnis. Bestimmend ist somit bei diesen Reaktionen der Grad der Umsetzung zwischen den betreffenden Halogeniden der Eisenreihe und der „Begleitmetalle“ (Cu oder Ag) in festem Zustand, der der Wärmetönung der Reaktion parallel geht. Das Kohlenoxyd ist diejenige Reaktionskomponente, die infolge der exothermen Carbonylbildung den Umsatz dieser Trockenreaktionen entsprechend steigert.

Weitergehende Schlüsse über den Einfluß des carbonylbildenden Metalles selbst auf den Mechanismus der Reaktion und die Abstufung des Umsatzes können indessen noch nicht gezogen werden

München, Anorg.-Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1941.

Über Metallcarbonyle XLII¹⁾**Hochdrucksynthese von Schwermetallderivaten
des Kobaltcarbonylwasserstoffs
(gemischte Metallcarbonyle)**

Von W. HIEBER und U. TELLER

In der vorhergehenden Arbeit wurde der Mechanismus der Hochdrucksynthese von Carbonylen der Metalle der Eisenreihe aus den betreffenden Metallhalogeniden untersucht und insbesondere gezeigt, daß die Carbonylbildung in Anwesenheit anderer Metalle wie Kupfer oder Silber umso vollständiger wird, je größer die Bildungswärme der Halogenide dieser Begleitmetalle ist. Bei derartigen Versuchen über die Bildung von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden hat sich bald ergeben, daß neue Effekte auftreten, wenn man anstatt Kupfer oder Silber unedlere Metalle der Zinkgruppe als Halogenabfänger verwendet²⁾. Nachdem die Trockenreaktion $\text{CoHalg}_2 + \text{Zn} \longrightarrow \text{ZnHalg}_2 + \text{Co}$ entsprechend der großen Bildungswärme der Zinkhalogenide viel weitgehender als mit Kupfer oder Silber an Stelle von Zink im dargestellten Sinne verläuft — beim Bromid fast zu 23%³⁾ — konnte logischerweise unter CO-Druck quantitativer Umsatz zu Kobaltcarbonyl erwartet werden. Tatsächlich wird auch Kobaltbromid mit Zink als Beimetall unter CO-Druck zu 100% umgesetzt, jedoch unter Bildung eines „gemischten Carbonyls“, des blaßgelben Kobaltcarbonyl-Zinks:



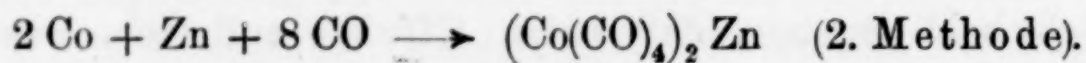
(1. Methode zur Drucksynthese gemischter Carbonyle).

An Stelle von CoBr_2 kann ebensogut Co(II)-Jodid verwendet werden, während mit dem Chlorid nur teilweise Umsetzung zu

¹⁾ XLI. Mitteilung vgl. vorstehende Abhandlung.²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 151.³⁾ Die Umsetzung CoBr_2 und Cu (4 Atome) erfolgt nur zu 12,4%. Vgl. Anmerkung 2.

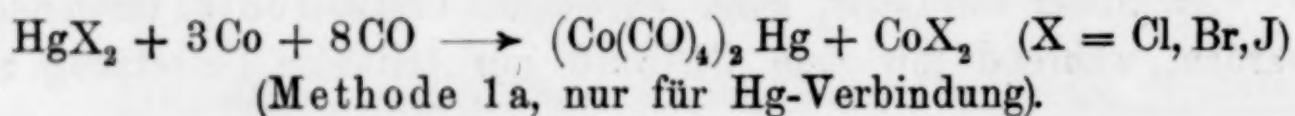
erwarten ist, entsprechend der in der Reihe Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid zunehmenden Leichtigkeit der Halogenabspaltung.

Die Reaktionsweise erinnert an die direkte Entstehung von Kobaltcarbonylwasserstoff aus Kobaltverbindungen, wenn bei den Hochdruckverfahren mit Kobalthalogeniden und Kupfer als halogenbindendem Begleitmetall gleichzeitig Wasserstoff oder andere wasserstoffhaltige Substanzen, so bereits Spuren Feuchtigkeit, zugegen sind¹⁾. Bei Anwesenheit von Zink bindet das Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$ das Metallatom; an Stelle des Hydrids wie bei den Reaktionen mit wasserstoffhaltigen Substanzen entsteht nun dessen Metallderivat, das gemischte Carbonyl mit mehreren Metallatomen im Molekül, und zwar auch dann, wenn bei der Drucksynthese selbst Wasserstoff zugegen ist. Es handelt sich um eine energieliefernde Reaktion, die gegenüber der Hydridbildung wie der Entstehung des dimeren Tetracarbonyls bevorzugt ist. Dementsprechend entsteht diese Verbindung stets sehr leicht, und zwar auch nach verschiedenartigen Reaktionsweisen, wie — bei 200 Atm. CO und 200° — durch direkte Synthese aus dem Gemisch der betreffenden (pulverisierten!) Metalle:



Es lag nahe, diese Reaktionsweisen zunächst bei den Homologen des Zinks zu untersuchen, zumal die Bildung einer entsprechenden Cadmiumverbindung gleichfalls schon früher beobachtet wurde²⁾. Tatsächlich entsteht sie nach beiden angeführten Methoden und zeichnet sich gegenüber der Zinkverbindung bereits durch erheblich größere Beständigkeit und intensive gelbe Farbe aus. Schließlich läßt sich auch die orangegelbe Quecksilberverbindung in analoger Weise erhalten; sie ist die bei weitem beständigste und wird z. B. an der Luft nicht zersetzt, im Gegensatz zu der sehr luftempfindlichen, pyrophoren Zinkverbindung.

Die große Beständigkeit und das Bildungsbestreben der Quecksilberverbindung zeigt sich auch in seiner Entstehung aus Quecksilberhalogeniden und Kobaltmetall bei der Drucksynthese:

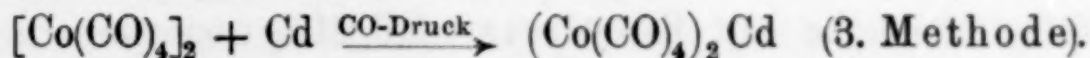


¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 261.

²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) 151.

Diese Bildungsweise kommt für die Zink- und Cadmiumverbindung nicht in Frage, was sich thermochemisch sehr einfach dadurch erklärt, daß die Halogenidbildungswärmen dieser Metalle¹⁾ diejenigen der entsprechenden Kobalthalogenide erheblich übertreffen und somit auch eine Reaktion von Kobaltmetall mit Halogeniden von Zink oder Cadmium ausbleiben wird.

Die Verbindungen entstehen ferner auch aus Kobaltcarbonyl und metallischem Zn, Cd oder Hg unter CO-Druck, stets oberhalb 200 Atm. und 180°:

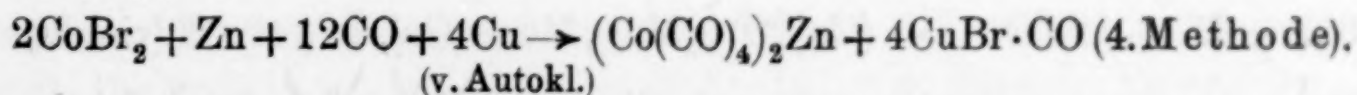


Wesentlich ist bei der Totalsynthese der Verbindungen wie auch bei ihrer Darstellung aus Kobalthalogeniden, daß die Nichteisenmetalle im Überschuß zugegen sind, andernfalls erfolgt nur Umsetzung im Sinne der Gleichung:

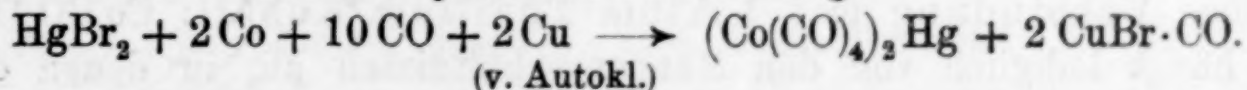


(desgl. mit Cd oder Hg). Dies läßt einen Rückschluß auf den genaueren Reaktionsmechanismus zu. Man kann annehmen, daß es bei den behandelten Reaktionen immer zuerst zur Entstehung von dimerem Kobaltcarbonyl oder wenigstens intermediär zur Bildung des kurzlebigen Radikals $\text{Co}(\text{CO})_4^*$ kommt, welches hernach mit im Überschuß vorhandenem Begleitmetall gemischtes Carbonyl gibt: $2 \text{Co}(\text{CO})_4^2) + \text{Zn} \longrightarrow (\text{Co}(\text{CO})_4)_2 \text{Zn}$. Bezeichnend in diesem Sinne ist die Beobachtung, daß bei der Reaktion von Quecksilber mit Kobalthalogeniden sich das Quecksilber-Kobaltcarbonyl nur an der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers, das sich mit dem Halogenid nicht gleichmäßig mischen läßt, bildet, d. h. also an Stellen, an denen das Metall im Überschuß vorhanden ist.

Schließlich ist es auch möglich, daß sich das Autoklaven-Metall selbst als Halogenabfänger an der Reaktion beteiligt, z. B.



oder für den Fall der Quecksilberverbindung



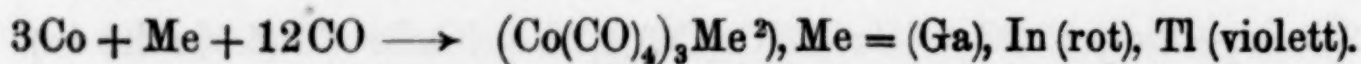
¹⁾ Bildungswärmen von CdBr_2 und ZnBr_2 aus Metall und flüssigem Brom 74,5 bzw. 77,0 kcal/Mol. W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 151; Bildungswärme von CoBr_2 55,0 kcal/Mol, vgl. voranstehende Abhandlung, Tab. 4.

²⁾ Radikal oder dimeres Carbonyl.

Hierbei würde sich natürlich die Verwendung überschüssigen Begleitmetalls erübrigen, namentlich wenn man das Kupfer besonders zugibt. Präparativ vorteilhafter ist indessen die Methode 1; als das sicherste Verfahren empfiehlt sich die Totalsynthese aus den beiden Metallen (2. Methode).

Es erhebt sich die Frage, inwieweit andere Metalle außer denjenigen der Zinkgruppe zur Bildung derartiger gemischter Carbonyle befähigt sind. Hierbei zeigte sich bald, daß es sich um ein spezifisches Verhalten nur weniger Schwermetalle handelt. So verliefen Versuche mit Beryllium und Magnesium, die sich in komplexchemischer Hinsicht bekanntlich weitgehend dem Zink anschließen, negativ, und zwar nach allen beschriebenen Methoden. Diese Metalle verhalten sich überhaupt vollkommen indifferent, es erfolgt z. B. nicht einmal eine Umsetzung zwischen Kobalt(II)-Halogeniden und Magnesium — trotz der sehr hohen Bildungswärmen der Magnesiumhalogenide — jedenfalls infolge fehlender Mischkristallbildung zwischen wenigstens zwei der in Betracht kommenden Komponenten, die für die Reaktion wesentlich ist. So bildet sich bei derartigen Versuchen lediglich Kobaltcarbonyl in dem gemäß den früheren Darlegungen¹⁾ zu erwartenden geringen Umfang.

Die der Zinkgruppe benachbarten Elemente Gallium, Indium und Thallium zeigen dagegen die Fähigkeit zur Bildung gemischter Kobaltcarbonyle. Sie ist beim Gallium erst sehr schwach ausgeprägt, so daß auch bei der Totalsynthese (2. Methode) stets nur geringer Umsatz erreicht wird und neben Gallium-Kobaltcarbonyl, dessen Existenz nur qualitativ nachweisbar ist, überwiegend reines Kobaltcarbonyl vorliegt. Indium und Thallium reagieren gut im Sinne der beschriebenen Reaktionen. Dabei entstehen Verbindungen, in denen 1 Atom der genannten Metalle mit $3\text{Co}(\text{CO})_4$ -Resten verbunden ist:



Beim Thallium gelingt sogar auch die Darstellung der durchsichtig-gelben Verbindung mit 1 Atom Thallium/Kobalt: $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Tl}$; es hängt lediglich von den Mengenverhältnissen ab, in denen die beiden Metalle bei der Synthese vorliegen. Letztere Substanz ist übrigens nur nach der Totalsynthese zu erhalten, während sich die Ver-

¹⁾ Vgl. die voranstehende Abhandlung und die dort zitierte Literatur.

²⁾ Desgl. nach Methode 1 aus CoBr_2 und Metall.

bindung $\text{Tl}(\text{Co}(\text{CO})_4)_3$ auch aus CoBr_2 und Thalliummetall bildet. Das Fehlen des Typs mit 1 Atom Kobalt/Mol beim Indium entspricht dem Umstand, daß dieses Metall gewöhnlich dreiwertig auftritt, während beim Thallium auch sonst die Einwertigkeit stark ausgeprägt ist.

In der folgenden Gruppe zeigt das Germanium überhaupt keine Tendenz zur Bildung einer Verbindung mit dem Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$. Diese nimmt somit in der Reihe $\text{Zn} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{Ge}$ ab. Völlig einwandfrei war dieser Verbindungstyp nur noch beim Zinn festzustellen, entsprechend der Formel $(\text{Co}(\text{CO})_4)_2\text{Sn}$. Die hellgelbe Verbindung entsteht wiederum nach den beiden beschriebenen Hauptmethoden. Vom Blei konnte eine Substanz definierter Zusammensetzung nicht mehr gefaßt werden, obwohl Hinweise auf die Existenz eines Blei-Kobaltcarbonyls qualitativ festzustellen sind.

Die Elemente, die Verbindungen mit dem Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$ eingehen, bilden somit eine zusammenhängende Gruppe im periodischen System:

↑	Zn	(Ga)	—
	Cd	In	Sn
	Hg	Tl	(Pb).
	→		

Die Fähigkeit hierzu ist beim Quecksilber am meisten ausgeprägt und nimmt von ihm ausgehend nach oben und rechts ab. Weder vom Antimon oder Wismut, noch von den Metallen der Kupfergruppe konnte auch nur andeutungsweise ein solches Verhalten festgestellt werden; auch das Silber, dem sich das 1-wertige Thallium häufig anschließt, scheidet aus. Es handelt sich hier um eine charakteristische Reaktionsweise einer ziemlich eng begrenzten Metallgruppe.

Die Metallkobaltcarbonyle besitzen wie andere Metallcarbonyle typisch anomale Eigenschaften. Die gut kristallisierten Substanzen sind sublimierbar, zeigen hydrophoben Charakter und sind gut löslich in indifferenten Mitteln, wie Benzol, Petroläther, Chloroform u. a. Ihre Molekulargröße entspricht, wie Bestimmungen in gefrierendem Benzol ergeben, dem Formelgewicht. Es handelt sich somit wirklich um „mehrkernige Carbonyle“, die sich der Gruppe der höhermolekularen Metallcarbonyle anschließen und sich von den monomeren Typen durch geringere Flüchtigkeit unterscheiden. Ihre Farbe ist gesetzmäßig abgestuft: sie vertieft sich in jeder Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht der mit dem Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$

verbundenen Metalle, sowie mit der Zahlgebundener $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Reste. Die thermische Beständigkeit ist gegenüber dem bereits oberhalb 50° zersetzlichen Kobaltrtetracarbonyl deutlich erhöht; die Substanzen schmelzen vor der Sublimation im allgemeinen zwischen 70° und 80° , gewöhnlich unter partieller CO-Abgabe etwas unscharf. Bei weiterem raschen Erhitzen tritt Zersetzung ein und man erhält schöne Metallspiegel, die aus beiden Metallen im betr. atomaren Verhältnis bestehen.

In chemischer Hinsicht ist besonders die Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren charakteristisch. Hierbei bildet sich Kobaltcarbonylwasserstoff:

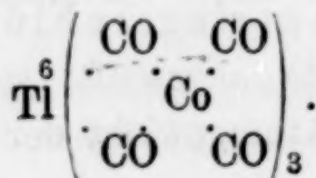
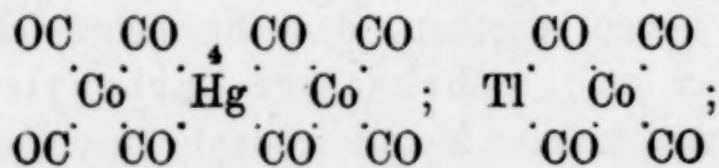


Wasserstoffgas wirkt dagegen auf die Verbindungen auch bei höherem Druck und höherer Temperatur nicht ein, wiederum ein Hinweis darauf, daß die Metallderivate des Kobaltcarbonylwasserstoffs stabiler sind als dieser selbst. Mit Stickoxyd erhält man oberhalb 40° Nitrosyl-Kobaltcarbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, und zwar wird z. B. von der Cadmiumverbindung gerade die Hälfte des Kobalts in die NO-Verbindung übergeführt, während ein undefinierter Kobalt- und Cadmium-haltiger Rückstand hinterbleibt. Halogene zersetzen völlig unter Bildung der betreffenden Metallhalogenide und Entbindung des Kohlenoxyds. Läßt man Jod in benzolischer Lösung in nur äquimolekularer Menge einwirken, so entsteht Metalljodid neben Kobaltcarbonyl, z. B.:



Amine, wie Pyridin oder o-Phenanthrolin werden ohne CO-Entbindung angelagert, wobei das betreffende Metall (Me) als Additionszentrum wirkt: $(\text{Co}(\text{CO})_4)_n\text{Me}(\dots\text{Pyr})_x$.

Für die Metallkobaltcarbonyle kommt schon angesichts ihres typisch nichtsaltartigen Charakters nur eine nichtionogene Struktur in Frage. Es handelt sich hiernach um mehrkernige Nicht-elektrolyte, in denen CO-Moleküle die Brückenbindung zwischen den zentralen Metallatomen bewerkstelligen, z. B.:



Das Kobaltatom besitzt stets die K. Z. 4, ebenso die anderen Metallatome im Typ $\text{Me}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, während das Thallium in der Trikobaltverbindung koordinativ 6-wertig auftritt. Natürlich ist stets eine Metall-Kohlenstoffbindung anzunehmen (C als Brückenglied) wie bei den mehrkernigen Carbonylen¹⁾. In allen Fällen handelt es sich um Moleküle definierter Größe, entsprechend den festgestellten Molekulargewichten. Eine Konstitution mit dem Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ darf insbesondere aus der Säurezersetzung der Verbindungen, die zum freien Kobaltcarbonylwasserstoff führt, nicht hergeleitet werden. Vielmehr ist gerade das Verhalten gegen Säuren nach dem Vorbild von Reaktionsweisen mehrkerniger Ammoniakate aus der angeführten nichtionogenen Struktur zu erklären. Konnten bei den früher beschriebenen Metallderivaten der Metallcarbonylwasserstoffe²⁾ hinsichtlich der Konstitution verschiedene Auffassungen diskutiert werden, — wie sich auch für die Derivate mit stark komplexen Hexamminkationen tatsächlich Elektrolytstruktur mit den isosteren Anionen $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ergab — so ist bei den Metallkobaltcarbonylen die Nichtelektrolytstruktur völlig eindeutig.

Bei den früher behandelten Schwermetallderivaten der Metallcarbonylwasserstoffe²⁾, die im allgemeinen gleichfalls als mehrkernige Carbonyle nichtionogener Struktur charakterisiert sind, handelt es sich um die Entstehung solcher Verbindungen auf flüssigem Wege, gewöhnlich durch Umsetzung ammoniakalischer Lösungen der Carbonylwasserstoffe von Eisen und Kobalt mit Ammin-Kationen verschiedener Metalle. Schon hierbei war das große Bildungsbestreben speziell des Quecksilberkobaltcarbonyls bemerkenswert, das tatsächlich die einzige derartige Verbindung ist, die in Lösung wie auch trocken, durch die oben genannten Drucksynthesen, leicht entsteht. Die früher³⁾ aus ammoniakalischer Carbonylhydridlösung mit AgNO_3 erhaltene Substanz $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Ag} \cdot \frac{1}{2}\text{CO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist bereits keine einfach gebaute Verbindung mehr, sondern gehört

¹⁾ Eine Lokalisierung der Valenzelektronen bei einzelnen Atomen ist in diesen Fällen ebensowenig möglich, wie bei anderen mehrkernigen Komplexen. Der Diamagnetismus solcher Verbindungen erklärt sich zwanglos unter der Annahme, daß sich die Valenzelektronen mit endlicher Dichte über den ganzen Komplex erstrecken. Vgl. hierzu W. HIEBER, Die Chemie 55, (1942), 7, 24.

²⁾ W. HIEBER u. E. FACK, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 83; W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 17.

³⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 19.

infolge ihres Gehaltes an Kohlenoxyd und H_2O , der für ihre Existenz wesentlich ist, einem anderen Typ an. Ähnliches gilt von den anderen zahlreichen Schwermetallderivaten der Carbonylwasserstoffe, sowohl des Kobalts, wie des Eisens, die — abgesehen von den Quecksilberverbindungen und der einzigen noch darstellbaren analogen Cadmiumverbindung $Fe(CO)_4Cd$ — Ammoniak, Amine oder andere Neutralteile als wichtige, stabilisierend wirkende Komponenten enthalten.

Auch unter diesem erweiterten Gesichtspunkt, bei Berücksichtigung sämtlicher Schwermetallderivate der Carbonylwasserstoffe, unabhängig von ihrer Entstehungsweise oder der Anwesenheit stabilisierend wirkender Komponenten, leiten sich solche gemischten Carbonyle nur von Übergangsmetallen ab. Die oben (S. 47) erwähnte Elementgruppe wird lediglich noch nach links auf die Kupfergruppe und die Metalle der Eisenreihe ausgedehnt. Metalle der Hauptgruppen, insbesondere Alkalimetalle, die sonst hervorragend zur Salzbildung befähigt sind, gehen keine derartigen Verbindungen ein. Versuche zur Darstellung von alkalimetallhaltigen (salzartigen) Derivaten des Kobaltcarbonylwasserstoffs, z. B. durch Hochdrucksynthese mit Alkali- und Kobaltmetall, verliefen stets negativ und führen nur zu Kohlenoxydverbindungen der Alkalimetalle, z. B. Kohlenoxydkalium $(COK)_6$ ¹⁾ die bekanntlich nicht zu den „Metallcarbonylen“ gehören.

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Vorbemerkungen

Die Arbeitsmethodik zur Darstellung der Verbindungen entspricht vollkommen den früher beschriebenen Verfahren. Dies gilt insbesondere auch für die Verwendung der Glaseinsatzgefäße und der Substanzampullen, in die die Reaktionskomponenten vor jedem Versuch unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffgegenstrom eingefüllt werden. Nach dem Zuschmelzen der Ampullen wird das Reaktionsgut durch kräftiges Schütteln intensiv gemischt und das Einsatzgefäß samt Ampulle in den Autoklaven eingebracht. Alsdann wird zur Durchführung der Druckversuche wie üblich verfahren. Zweckmäßig erwies sich in allen Fällen eine Reaktionstemperatur von 200° und ein Kohlenoxyddruck von 200 Atm., d. h. Anfangsdruck bei Zimmertemperatur, entsprechend einem Betriebsdruck von 350 Atm.; die Reaktionsdauer beträgt stets 15 Stunden.

¹⁾ Das Alkali ist hierbei an den Sauerstoff gebunden, während für „Carbonyle“ die Metall-C-Bindung wesentlich ist.

II. Kobaltcarbonylzink

Etwa 1,5 g wasserfreies CoBr_2 ¹⁾ werden mit 0,7 g reinem Zinkstaub (KAHLBAUM) vermischt und den eben beschriebenen Bedingungen unterworfen. Ebenso kann man vom Gemisch der beiden feinpulverisierten Metalle, 1 g Kobalt und 0,6 g Zink, ausgehen, sowie endlich von einem Gemisch aus 1 g Kobaltcarbonyl und 0,3 g Zink. Von Bedeutung ist in allen Fällen die Verwendung einer hinreichenden Menge Zinkmetall, damit die vollständige Umsetzung des intermediär entstehenden Kobaltcarbonyls zum Mischcarbonyl gewährleistet ist. Bei der Aufarbeitung ist auf peinlichste Fernhaltung von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu achten. Das Öffnen des Autoklaven geschieht daher im CO_2 -Strom, der nach dem Abblasen des Kohlenoxyddruckes durch das Ventil eingeleitet wird. Die an das obere Autoklavenende sublimierte Substanz wird im CO_2 -Gegenstrom in ein SCHLENK'sches Rohr eingefüllt. Sie erweist sich als analysenrein.

Blaßgelbe Kristalle, die wie Kobaltcarbonyl zu dichten strahlenförmigen Aggregaten verwachsen und in Benzol, Petroläther, wie überhaupt in indifferenten organischen Mitteln löslich sind. Von Wasser wird die Substanz nicht benetzt. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen unter Entwicklung von Kobaltcarbonylwasserstoff. Mit Pyridin oder o-Phenanthrolin, die zu einer benzolischen Lösung der Substanz hinzugegeben werden, entstehen ohne Kohlenoxydentwicklung schmutzigbraune bzw. rote Niederschläge, vermutlich Additionsverbindungen mit Aminen.

Analyse: Die Kohlenoxydbestimmung wird in allen Fällen durch thermische Zersetzung der Verbindungen im V-förmig gebogenen Quarzrohr nach der früher beschriebenen Methode²⁾ durchgeführt.

Zur Bestimmung der Metalle wird die Substanz in ein Rundkölbchen von etwa 50 cm³ Inhalt, das mittels Schliffaufsatz über einen 2-Wegehahn mit einem Tropftrichter und Glasrohr (zum Evakuieren) versehen ist, eingewogen. Nach dem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe läßt man tropfenweise konzentrierte Salpetersäure, insgesamt etwa 1 cm³, einlaufen, wobei sich die Substanz unter lebhafter Gasentwicklung völlig zersetzt. Dieses Verfahren hat sich als notwendig erwiesen, um den primär entstehenden Carbonylwasserstoff zu zerstören.

Aus der salpetersauren Lösung der Metalle wird das Kobalt mit α -Nitroso- β -Naphthol³⁾ gefällt; Zink ergibt sich nach der Bestimmung der gemeinsamen Co-Zn-Anthranilate⁴⁾ aus der Differenz.

¹⁾ An Stelle von CoBr_2 kann in allen Fällen ebensogut CoJ_2 verwendet werden.

²⁾ W. HIEBER u. H. LAGALLY, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 327.

³⁾ C. MAYER u. F. FEIGL, Z. analyt. Chem. **90** (1932), 15.

⁴⁾ H. FUNK, Unveröffentlichte Versuche.

16,4 mg Subst.: 8,2 cm³ CO (19°, 720 mm). — 41,2 mg Subst.: 0,1235 g Co(C₁₀H₆O(NO))₃ · 2H₂O¹⁾. — 60,6 mg Subst.: 0,1474 g Co(C₇H₆O₂N)₂ und Zn(C₇H₆O₂N)₂²⁾.

(Co(CO) ₄) ₂ Zn	Ber.	Co 28,9	Zn 16,10	CO 55,00
	Gef.	„ 28,9	„ 15,82	„ 55,35

III. Kobaltcarbonylcadmium

Die Verbindung wird wie die vorhergehende dargestellt. Das Cadmium (puriss. galv. red. SCHUCHARDT, Görlitz) wird dementsprechend in der etwa doppelten Menge angewandt. Die Verbindung entsteht leicht nach beiden beschriebenen Darstellungsverfahren.

Infolge der viel größeren Beständigkeit der Substanz ist es möglich, dieselbe direkt aus dem Reaktionsgut mit Benzol zu extrahieren. Luftausschluß ist hierbei nicht erforderlich, jedoch ist längeres Stehenlassen der benzolischen Lösung an der Luft zu vermeiden. Nach dem Einengen im Vakuum erhält man die Substanz als mikrokristallines Gefüge. Zur endgültigen Reinigung wird im CO-Strom umsublimiert, hierbei schmilzt die Verbindung bei 80°, um sich oberhalb dieser Temperatur langsam zu verflüchtigen.

Kanariengelbe, mikrokristalline, dichte Kristallaggregate, die luft- und lichtempfindlich sind und sich infolgedessen nach einigen Tagen unter Graufärbung zersetzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Zinkverbindung.

Analyse: Nach dem Zersetzen der Substanz mit konzentrierter Salpetersäure wird das Cadmium mit Schwefelwasserstoff als CdS abgetrennt. Beide Metalle werden als Anthranilate ausgewogen³⁾.

18,3 mg Subst.: 8,10 cm³ CO (13°, 712 mm). — 0,2889 g Subst.: 0,2434 g Cd(C₇H₆O₂N)₂; 0,4181 g Co(C₇H₆O₂N)₂.

(Co(CO) ₄) ₂ Cd	Ber.	Co 25,95	Cd 24,74	CO 49,31
	Gef.	„ 25,76	„ 24,63	„ 49,48

Chemisches Verhalten des Kobaltcarbonylcadmiums

Mit verdünnten Mineralsäuren gibt die Verbindung im Sinne der oben erwähnten Gleichung (S. 48) Kobaltcarbonylwasserstoff in reichlicher Menge; derselbe kann jedoch infolge seiner großen Zersetzlichkeit nicht quantitativ übergetrieben werden.

Die Verbindung ist indifferent gegenüber Wasserstoffgas. Setzt man sie bei 200° einem CO-Druck von 120 Atm. und gleichzeitig 80 Atm. Wasserstoff aus, d. h. also Bedingungen, unter denen sonst

¹⁾ α -Nitroso- β -Naphthol.

²⁾ Anthranilate.

³⁾ H. FUNK u. M. DITT, Z. analyt. Chem. 93 (1933), 240; H. GALL u. M. DITT, Z. analyt. Chem. 91 (1933), 332.

leicht Kobaltcarbonylwasserstoff entsteht, so tritt keine Veränderung ein; zugleich ein Hinweis auf die große Stabilität dieser Substanzen.

Im NO-Strom entsteht bereits oberhalb 40° Nitrosylkobaltcarbonyl. Dasselbe wird in einer vorgelegten Falle (-80°) ausgefroren. Quantitativ ergab sich, daß fast genau die Hälfte des Kobalts in die NO-Verbindung übergeführt wurde; der braune Rückstand ist undefiniert, vermutlich ein Gemisch der Metalloxyde: 0,1329 g Subst., 0,1122 g $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2$ aus $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, entspr. 49,02% vom Gesamtkobalt.

Jod im Überschuß zersetzt vollständig unter CO-Entwicklung und Bildung des Gemisches der Metalljodide. Läßt man nur die äquimolekulare Menge Jod in benzolischer Lösung einwirken, so wird nur eine geringe Menge Kohlenoxyd frei und beim Eindampfen der vom CdJ_2 filtrierten Lösung hinterbleibt normales Kobalttetracarbonyl.

Versetzt man die benzolische Lösung des Kobaltcadmiumcarbonyls mit Pyridin, so fällt ein kristalliner fast schwarzer Niederschlag aus, der sich aus Aceton umkristallisieren läßt. Mit o-Phenanthrolin erhält man auf dieselbe Weise eine rotbraune, gleichfalls acetonlösliche Substanz. In beiden Fällen wird Kohlenoxyd nicht frei. Die Farbvertiefung entspricht der allgemeinen Regel, wonach die Addition von Aminen bathochrom wirkt.

IV. Kobaltcarbonylquecksilber

Stellt man diese Verbindung nach der bei der Zinkverbindung angegebenen Methode dar, so erhält man die entsprechende Quecksilberverbindung stets nur in sehr geringer Menge an der Oberfläche metallischen, flüssigen Quecksilbers, infolge dessen Nichtmischbarkeit mit CoBr_2 oder Kobaltmetall.

Es ist daher viel vorteilhafter, diese Substanz aus Quecksilber(II)-Halogeniden (etwa 1,5 g HgBr_2) und Kobaltmetall pulverisiert (0,7 g) unter den üblichen Bedingungen — wenigstens 150° und 200 Atm. CO-Anfangsdruck — darzustellen. Die Umsetzung findet unter diesen Umständen quantitativ statt, sofern man von HgBr_2 oder HgJ_2 ausgeht. Das Reaktionsgut wird, wie schon bei der Cadmiumverbindung beschrieben, mit Benzol extrahiert.

Die Quecksilberverbindung läßt sich besonders leicht aus Aceton umkristallisieren, wobei es sich empfiehlt, die Acetonlösung bis zur eben beginnenden Trübung mit wenig Wasser zu versetzen. Bei 0° kristallisiert sie alsdann in zentimeterlangen, orangeroten Kristallnadeln. Außerdem kann man im CO-Strom umsublimieren, wobei

die Substanz bei 76° schmilzt und oberhalb dieser Temperatur sich langsam verflüchtigt.

Die Verbindung ist weit beständiger als die vorhergehenden und besonders in grob-kristalliner Form weder luft- noch lichtempfindlich. Sie besitzt typisch hydrophoben Charakter und ist löslich in indifferenten Mitteln. Im übrigen entspricht das chemische Verhalten dem der Cd-Verbindung.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1038 g Subst. in 17,58 g Benzol ($K = 5,18$); $d = 0,056$; Molgew. gef. 546, ber. 541,49.

Dieselbe Quecksilberverbindung entsteht auch auf flüssigem Wege aus ammoniakalischer Carbonylhydridlösung (S. 49). Läßt man freien Carbonylwasserstoff auf eine neutrale wäßrige Sublimatlösung einwirken, so entsteht Kobaltcarbonylquecksilberchlorid, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{HgCl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Führt man denselben Versuch mit HgBr_2 oder einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4 durch, so entsteht wiederum nur die halogenfreie Verbindung.

V. Versuche zur Darstellung von Kobaltcarbonylgallium

Galliummetall (Verein. Kaliwerke, Salzdetfurth) wird nach dem bei den Alkalimetallen üblichen Prinzip durch Schütteln des unter Toluol eben geschmolzenen Metalls in außerordentlich feiner Form erhalten.

Führt man mit diesem Metallpulver im Gemisch mit Kobaltpulver die Totalsynthese unter CO-Druck (wie üblich) durch, so erhält man fast nur normales Kobalttetracarbonyl. Der Umsatz ist außerordentlich gering und bleibt aus nicht näher aufgeklärten Gründen manchmal ganz aus. Mitunter läßt sich jedoch in der in dem Autoklavenraum sublimierten reinen Substanz nach Zersetzen mit verdünnten Mineralsäuren, wobei zugleich Carbonylwasserstoff entsteht, Gallium mit Chinalizarin oder Tannin nachweisen.

Versuche mit CoBr_2 und Galliumpulver scheinen nach den bisherigen Versuchen gleichfalls nur zu einem geringen Grade zu Mischcarbonyl zu führen, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

VI. Kobaltcarbonylindium

Metallisches Indium („Sachtleben“ AG., Köln; Schmelzpunkt 154°) wurde nach demselben Prinzip wie Gallium in feinsten Form erhalten, nachdem es zuvor unter Propionsäureäthylester (Sdp. 167°) geschmolzen war.

¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 271.

Die Totalsynthese aus den Komponenten führte sofort zu einem positiven Resultat. Es wurden 0,3 g Indium mit 0,5 g Kobaltpulver, entsprechend dem Mischungsverhältnis 3 Atome Kobalt pro Atom Indium, der Druckeinwirkung des Kohlenoxyds ausgesetzt. Die rote, ähnlich wie Kobaltcarbonyl kristallisierende Substanz läßt sich in Benzol lösen und hat im übrigen alle die bei den vorhergehenden Verbindungen erwähnten Eigenschaften.

Eine Drucksynthese der Metalle im Verhältnis 1:1 führt im Gegensatz zu den Versuchen mit Thallium zur gleichen Verbindung.

Analyse: Die Trennung Kobalt-Indium wurde mit Kaliumcyanid und einem kleinen Zusatz von Kaliumcyanat vorgenommen¹⁾, wobei $\text{In}(\text{OH})_3$ ausfällt. Dies wird durch Glühen in In_2O_3 übergeführt und ausgewogen. Nach Abrauchen mit H_2SO_4 läßt sich Kobalt mit α -Nitroso- β -Naphthol bestimmen.

28,3 mg Subst.: 13,8 cm³ CO (18°, 710 mm). — 0,2322 g Subst.: 15,6 mg In_2O_3 ; 0,6802 g $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{Co}(\text{CO})_4)_3\text{In}$	Ber.	Co 28,17	In 18,29	CO 53,54
	Gef.	„ 28,24	„ 18,02	„ 53,42

VII. Kobaltcarbonylthallium

a) Monokobaltverbindungen

Diese Verbindung entsteht nur nach der Totalsynthese bei Verwendung der beiden Metalle im atomaren Verhältnis (0,5 g Tl und 0,9 g Co); daneben bildet sich in untergeordneter Menge stets auch die Trikobaltverbindung. Die Trennung der beiden Substanzen gelingt jedoch sehr leicht durch Sublimation infolge der größeren Flüchtigkeit der Monokobaltverbindung; sie ist bereits fast vollkommen im Reaktionsraum des Autoklaven eingetreten.

Durchsichtig-gelbe, vermutlich pseudokubische Kristalle, die sich an der Luft unter Rotwerden rasch zersetzen und im übrigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die anderen Verbindungen zeigen.

Zur Analyse wird die Substanz in Salpetersäure in dem oben beschriebenen Zersetzungskölbchen gelöst, Thallium als TlJ gefällt und Kobalt im Filtrat wie üblich bestimmt.

35,3 mg Subst.: 9,65 cm³ CO, (20°, 718 mm). — 0,1466 g Subst.: 0,1296 g TlJ ; 0,2428 g $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Co}(\text{CO})_4\text{Tl}$	Ber.	Co 15,70	Tl 54,46	CO 29,84
	Gef.	„ 15,97	„ 54,54	„ 30,08

b) Trikobaltverbindung

Wendet man im vorhergehenden Versuch das Kobalt in der 3fach atomaren Menge an, so entsteht die Trikobaltcarbonylverbindung.

¹⁾ L. MOSER u. F. STEGMANN, Monatsh. 55, 20 (1930).

Man erhält sie ferner aus 1,5 g CoBr_2 (3 Mol) und 1,4 g metallischem Thallium unter CO-Druck.

Tief dunkel-violette Kristalle, die wiederum in dichten, strahlenförmigen Aggregaten anfallen. Ihre Lösung in Benzol oder anderen indifferenten Mitteln, aus denen sie umkristallisiert werden kann, ist dunkel-weinrot. Die Reinigung der Substanz erfolgt am zuverlässigsten wieder durch Sublimation, die nach dem Schmelzen oberhalb 70° einsetzt.

15,4 mg Subst.: $6,55 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ (20° , 718 mm). — 53,0 mg Subst.: 24,3 mg TlJ; 68,1 mg Subst.: 0,1727 g $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{Co}(\text{CO})_4)_3\text{Tl}$	Ber.	Co 24,65	Tl 28,50	CO 46,85
	Gef.	„ 24,46	„ 28,29	„ 46,80

VIII. Kobaltcarbonylzinn

Die Verbindung entsteht nach der Totalsynthese bei Verwendung der 2fach atomaren Menge Kobalt, wie auch aus CoBr_2 und Zinnpulver.

Ihr Habitus, wie ihre Eigenschaften und chemisches Verhalten entspricht ganz der Cadmiumverbindung.

34,2 mg Subst.: $15 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ (22° , 707 mm). — 0,2436 Subst.: 0,6520 g $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 79,0 mg SnO_2 .

$(\text{Co}(\text{CO})_4)_2\text{Sn}$	Ber.	Co 25,62	Sn 25,77	Co 48,63
	Gef.	„ 25,81	„ 25,54	„ 48,45

IX. Versuche mit anderen Metallen

Ansätze mit Germanium und Kobaltmetall liefern stets normales Kobaltcarbonyl in einer den betreffenden Bedingungen und der Aktivität des Metalls entsprechenden Menge. Das Germanium verhält sich völlig indifferent.

CoBr_2 und Blei führen in indifferenter Atmosphäre zu einer partiellen Umsetzung zu PbBr_2 und Kobalt:



Trotzdem konnte unter CO-Druck ein gemischtes reines Kobaltbleicarbonyl nicht gefaßt werden, vielmehr erhält man lediglich Kobaltcarbonyl, das von Einschlüssen einer dunklen Substanz durchsetzt und infolgedessen schmutziggelblich-braun ist. Vermutlich hat sich ein instabiles Mischcarbonyl gebildet, dessen Zersetzung jedoch alsbald unter Abscheidung von Blei, welches sich in der sublimierten Grundmasse nachweisen läßt, eintritt.

Negativ verlaufen ferner Versuche mit den Metallen Silber, Gold, Antimon, Wismut u. a., obwohl z. B. von Silber ein CO und H_2O -haltiges Mischcarbonyl auf flüssigem Wege erhalten wird.

Leichtmetalle wie Lithium, Beryllium, Magnesium, Calcium geben gleichfalls mit Kobaltmetall keine Mischcarbonyle; vielmehr entsteht hierbei stets reines Kobaltcarbonyl in einem den betreffenden Bedingungen entsprechenden Umfang.

Mit Kalium erhält man neben Kobaltcarbonyl das bekannte, an feuchter Luft außerordentlich explosive Hexaoxybenzolkalium $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$.

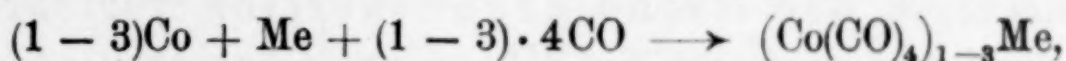
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen über den Mechanismus der Hochdrucksynthese von Metallcarbonylen der Eisenreihe aus den betreffenden Halogeniden führte zu dem Ergebnis, daß hierbei beim Kobalt „Gemischte Carbonyle“ mit verschiedenen Metallatomen im Molekül entstehen, sofern halogenbindende Beimetalle der Zink- und Galliumgruppe oder Zinn und Blei zugegen sind, z. B.



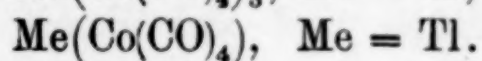
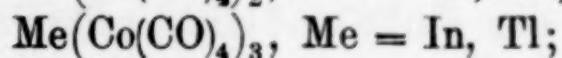
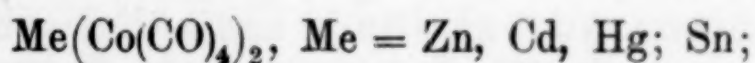
Die gemischten Carbonyle bilden sich ferner unter CO-Druck durch eine Totalsynthese aus dem Gemisch der betreffenden Metalle:



sowie auch aus Kobaltcarbonyl und Begleitmetall:



Es handelt sich um ein spezifisches Verhalten nur weniger Schwermetalle; die folgenden 3 Verbindungstypen wurden aufgefunden:



Die Substanzen besitzen typischen Carbonylcharakter und anomale Eigenschaften, wie Flüchtigkeit, Löslichkeit in indifferenten organischen Mitteln u. dgl. Gegenüber dem dimeren Kobalttetracarbonyl sind sie durch größere Stabilität ausgezeichnet. Charakteristisch ist ihre Säureempfindlichkeit, die sich in der Zersetzung unter Entstehung von Kobaltcarbonylwasserstoff äußert.

In konstitutiver Hinsicht handelt es sich um Verbindungen mehrkerniger Nichtelektrolytstruktur, die sich den höher molekularen Carbonylen an die Seite stellen lassen. Die Beziehungen und Verschiedenheiten zu den anderen, früher eingehend behandelten Schwermetallderivaten der Metallcarbonylwasserstoffe werden abschließend diskutiert.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1941.

Über Metallcarbonyle XLIII¹⁾**Zur Charakterisierung der Carbonylwasserstoffe von Eisen und Kobalt und ihrer Metallderivate**

Von W. HIEBER und U. TELLER

Für Kobaltcarbonylwasserstoff wurden im Laufe unserer Untersuchungen eine Reihe grundsätzlich verschiedener Bildungsweisen aufgedeckt: Auf flüssigem Wege entsteht er durch Basenreaktion des Kobaltcarbonyls oder die Säurezersetzung substituierter, kohlenoxydärmerer Kobaltcarbonyle — Reaktionsweisen, die im Anschluß an die Arbeiten über Eisencarbonylwasserstoff zur Entdeckung des Kobaltcarbonylhydrids geführt haben²⁾. Ferner wurden im flüssigen System eine Reihe von Kohlenoxydreaktionen namentlich schwefelhaltiger Kobaltsalze wie auch des Kobaltsulfids selber aufgefunden, die zum Carbonylwasserstoff führen und sich damit entsprechenden Reaktionen von Nickelverbindungen, bei denen Nickelcarbonyl entsteht, anschließen³⁾. Schließlich ist die Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonylwasserstoff aus dem Metall wie aus dessen Halogeniden, dem Sulfid u. a. besonders charakteristisch, wobei sich bei allen nur denkbaren Variationen — Verwendung von Wasserstoff, wie wasserstoffhaltigen Substanzen, z. B. Spuren Feuchtigkeit u. dgl. — immer wieder das große Bildungsbestreben dieses Hydrids eindrucksvoll zeigt, so daß dasselbe durchaus der Entstehung von Nickelcarbonyl — wenn auch unter graduell schärferen Bedingungen — an die Seite zu stellen ist⁴⁾.

¹⁾ 42. Mitteilung, vgl. vorstehende Abhandlung.

²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 17 und die dort zit. Lit.

³⁾ Vgl. die Zusammenfassungen: W. HIEBER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 395 und Die Chemie **55** (1942), 7, 24.

⁴⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allgem. Chem. **240** (1939), 261.

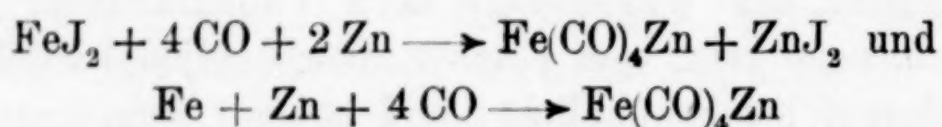
Demgegenüber ergaben die Versuche über die Bildungsmöglichkeiten von Eisencarbonylwasserstoff erhebliche Unterschiede gegenüber Kobalt. Bei Kohlenoxydreaktionen von sulfidischen oder anderen Eisenverbindungen in flüssigen Systemen konnte seine Entstehung bisher ebensowenig nachgewiesen werden, wie bei Hochdruckversuchen mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Substanzen. Weder Hochdrucksynthesen mit feuchtem Eisensulfid oder dem Gemisch von Eisen(II)-Halogeniden und halogenbindendem Beimetall, noch die Einwirkung von Kohlenoxyd und Wassertoff bei höheren Drucken und höherer Temperatur auf FeH_2 , oder auch eine Total-synthese aus den Einzelkomponenten, aktivem Eisen, Kohlenoxyd und Wasserstoff — also stets Bedingungen, die beim Kobalt glatt zum Carbonylhydrid führen — ergaben ein positives Resultat. Endlich verliefen auch Druckversuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Eisentetracarbonyl negativ, selbst wenn zur Aktivierung des Wasserstoffs noch Palladiummohr verwendet wird. Auch wenn man vom Eisentetracarbonyljodid $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ausgeht und darauf bei gewöhnlicher und höherer Temperatur Kohlenoxyd und Wasserstoff aufpreßt, ist $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ nicht zu beobachten. Bei allen solchen Versuchen entsteht vielmehrimmer nur Eisenpentacarbonyl, je nach den Bedingungen in mehr oder weniger großem Umfang; Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Substanzen wirken, soweit sie nicht etwa die Reduktion des Reaktionsguts einleiten, lediglich als indifferente Beimengung¹⁾ und der Wasserstoff beteiligt sich nicht wie beim Kobalt am Aufbau einer Eisen-Kohlenoxyd-Verbindung.

Die Entstehung von Eisencarbonylwasserstoff beschränkt sich somit auf die beiden Reaktionsweisen auf flüssigem Weg, die Basenreaktion des Eisencarbonyls und die Säurezersetzung substituierter Eisencarbonyle, bei denen überhaupt erstmals dieser Verbindungstyp — noch vor Kobaltcarbonylwasserstoff — beobachtet wurde. Insgesamt tritt die Bildungstendenz des Kobaltcarbonylwasserstoffs $\text{CoH}(\text{CO})_4$ gegenüber der Eisenverbindung $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ stark in den Vordergrund. Die tiefere Ursache dafür ist wohl darin zu sehen, daß der Einbau von 2 Wasserstoffatomen in den Verband des Radikals $\text{Me}(\text{CO})_4$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$) bedeutend schwieriger erfolgt, als wenn nur ein Wasserstoffatom sich an der Auffüllung der

¹⁾ Vgl. z. B. D.R.P. 583911 (Kl. 12n; 1932): L. SCHLECHT u. M. NAUMANN, I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen/Rhein.

Elektronenschale beteiligt¹⁾. Beim Eisen kommt es so bei den Kohlenoxydreaktionen immer nur zur Entstehung des Pentacarbonyls als dem homogenen Typ mit Edelgaskonfiguration, während die Bildung des Hydrids $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ sich auf die Reaktionen von Eisencarbonyl selbst oder dessen Derivate im flüssigen System beschränkt.

Es ist nun denkbar, die Hochdrucksynthese von Metallderivaten des Eisencarbonylwasserstoffs, die gegenüber dem freien Hydrid erheblich stabiler sind, nach den in der vorhergehenden Abhandlung für die Metallkobaltcarbonyle verwendeten Verfahren durchzuführen. Läßt man unter den entsprechenden Bedingungen auf ein Gemenge von FeJ_2 oder $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ und Zink- oder Cadmiumpulver als Beimetall, bzw. auf ein Gemisch von Eisen- und Zinkpulver Kohlenoxyd unter Druck einwirken, so wäre entsprechend den Umsetzungen:



die Bildung des Mischcarbonyls zu erwarten. Auch diese Versuche verlaufen jedoch sowohl mit Zink wie mit Cadmium oder Quecksilber als Begleitmetall im wesentlichen negativ. Es gelingt nicht, die Mischcarbonyle, die möglicherweise im Gemenge mit überschüssigem Beimetall oder Beimetallhalogenid vorliegen, durch Sublimation zu isolieren oder durch ein Lösungsmittel auszuziehen. Ihre Bildung verrät sich allenfalls beim Ansäuern des Reaktionsguts durch den charakteristischen, widerlichen Geruch des dabei entstehenden Wasserstoffs, der auf das Vorliegen von Eisencarbonylwasserstoff schließen läßt, ohne daß dieser durch Ausfrieren u. dgl. in merklichen Mengen angereichert werden könnte. Derartige Mischcarbonyle sind darnach höchstens in Spuren entstanden; daneben hat sich wiederum nur Pentacarbonyl gebildet, wie dies auch sonst unter den beschriebenen Bedingungen beobachtet wird.

Auch mit Quecksilberhalogeniden und Eisen entsteht unter CO-Druck im wesentlichen nur $\text{Fe}(\text{CO})_5$:



¹⁾ Die Anhäufung mehrerer H-Atome in der Nähe des positiven Metallkerns wird an sich schon zunehmend schwieriger; vgl. W. HIEBER u. H. FUCHS, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941), 262 (dort Anm. 1).

mit HgJ_2 bildet sich außerdem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$. Eisentetracarbonyl-Quecksilber, in Analogie zu entsprechenden Umsetzungen der Quecksilberhalogenide mit Kobalt, bei denen $(\text{Co}(\text{CO})_4)_2\text{Hg}$ entsteht, wird trotz dessen enormer Beständigkeit nicht beobachtet¹⁾.

Somit ist beim Eisen das Bestreben zur Bildung solcher Mischcarbonyle gleichfalls bei weitem nicht so ausgeprägt wie beim Kobalt. Sie entstehen praktisch überhaupt nicht durch Hochdrucksynthesen, d. h. auf trockenem Weg. Ihre Bildung beschränkt sich durchaus auf die Umsetzungen des Eisencarbonylwasserstoffs mit komplexen Kationen von Schwermetallen in ammoniakalischer Lösung, wie sie früher eingehend behandelt wurden, bzw. beim Spezialfall des Quecksilbers auf die Umsetzungen von Pentacarbonyl mit Quecksilberverbindungen²⁾.

Die Mischcarbonyle von Eisen und Kobalt sind somit hinsichtlich ihres Bildungsbestrebens ebenso scharf unterschieden wie die Metallcarbonylwasserstoffe. Solche Verschiedenheiten treten auch in den Eigenschaften dieser Verbindungen zutage und lassen sich bereits durch Abweichungen im Bautyp erklären. So ist Kobaltcarbonylquecksilber $(\text{Co}(\text{CO})_4)_2\text{Hg}$ flüchtig und löslich in indifferenten Mitteln, zum Unterschied vom $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$. Ersteres besitzt im festen Zustand Molekülgitterstruktur, während $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ als hochpolymer anzunehmen ist; einfache Moleküle dieser Verbindung existieren überhaupt nicht.

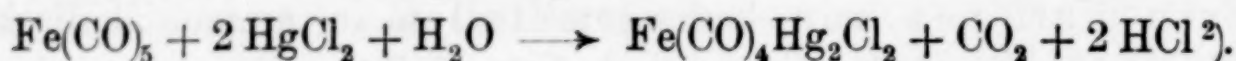
Wie Eisencarbonylwasserstoff und seine Schwermetallderivate nicht direkt, d. h. durch Synthesen auf trockenem Wege, zugänglich sind und so gegenüber den betreffenden Kobaltverbindungen in den Hintergrund treten, so existieren andererseits vom Kobalt keine stabilen Carbonylhalogenide entsprechend den Eisentetracarbonylhalogeniden, von denen sich das Jodid $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ auch leicht synthetisch darstellen läßt. Insgesamt erscheint so das Radikal $\text{Fe}(\text{CO})_4$ elektropositiver gegenüber $\text{Co}(\text{CO})_4$, d. h. die grundsätzlichen Verschiedenheiten zwischen Eisen- und Kobaltcarbonylwasserstoff und ihren Schwermetallderivaten sind jedenfalls in ihrer Elektronenstruktur begründet.

¹⁾ In sehr geringer Menge bildet sich ein undefiniertes schmutziggrünes Nebenprodukt, in dem sich qualitativ Fe, Hg und CO nachweisen läßt.

²⁾ H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928), 2097; 62 (1929) 431.

Experimentelle Bemerkungen

Bei den Versuchen zur direkten Hochdrucksynthese von Eisencarbonylwasserstoff war von vornherein auch mit der Bildung von Pentacarbonyl zu rechnen. Daher war es erforderlich, ein Reagens zu finden, das $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nachzuweisen gestattet. Wäßrige Sublimatlösung, die sich als Reagens auf Kobaltcarbonylwasserstoff eignet¹⁾, kommt hierfür nicht in Frage, da sie auch auf Pentacarbonyl unter sofortiger Bildung eines weißen voluminösen Niederschlags anspricht:



In Alkohol erfolgt diese Reaktion erst nach einiger Zeit. Von allen untersuchten Lösungen verhält sich, wie eingehende Vorversuche zeigten, nur das Tri-o-phenanthrolin-Nickelchlorid völlig passiv gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Mit Eisencarbonylwasserstoff dagegen, der durch Schütteln von Eisenpentacarbonyl mit Barytlauge unter Luftausschluß in einer Carbonylbirne und nachfolgendem Zersetzen des abfiltrierten Reaktionsgemisches mit Phosphorsäure dargestellt wurde, entsteht sehr bald beim Durchleiten ein voluminöser gelber Niederschlag von $[\text{FeH}(\text{CO})_4]_2 [\text{Ni}(\text{Phthl})_3]^3$. Damit war die Brauchbarkeit der Tri-o-phenanthrolin-Nickelchlorid-Lösung zum Nachweis des Carbonylhydrids neben Pentacarbonyl erwiesen. Die Reaktion, die auch schon zum Nachweis von Kobaltcarbonylwasserstoff verwendet wurde⁴⁾, ist sehr empfindlich.

Zur eindeutigen Feststellung einer etwa neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Anwesenheit von Wasserstoff usw. eintretenden Bildung von $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ waren diese analytischen Vorversuche unerläßlich. Sie zeigen, daß HgCl_2 in wäßriger oder alkoholischer Lösung keineswegs ein Reagens ist, das mit „Sicherheit“ auf die Bildung von Eisencarbonylwasserstoff hinweist, wie es F. FEIGL und P. KRUMHOLZ annehmen⁵⁾. Die Versuche dieser Autoren weisen ebensogut auf das Vorliegen von Eisenpentacarbonyl hin, das bekanntlich bei allen Reaktionen, bei denen das Radikal $\text{Fe}(\text{CO})_4$ entsteht, sich leicht infolge Disproportionierung bildet. Nur die Lösung von Tri-o-phenanthrolin-Nickelchlorid ist eindeutiges Reagens auf $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$.

¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 271.

²⁾ H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 2097.

³⁾ W. HIEBER u. E. FACK, Z. anorg.-allg. Chem. **236** (1938), 99.

⁴⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 21.

⁵⁾ F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, W. Monatsh. **59** (1932), 326.

Die Einzelversuche zur Hochdrucksynthese von $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ wurden nach den üblichen Verfahren durchgeführt, und zwar unter Variation von Druck, Temperatur und Reaktionsdauer. Ebenso wurden Wasserstoff und Kohlenoxyd in wechselnden Mengenverhältnissen angewandt. Als Ausgangsmaterialien kamen die schon oben angeführten Stoffe zur Verwendung; FeH_2 wurde aus FeCl_2 und GRIGNARD-Lösung durch Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre nach TH. WEICHSELFELDER¹⁾ erhalten. In keinem Falle konnte die Bildung von Carbonylwasserstoff mit Hilfe des Nickel-o-phenanthrolinreagenzes nachgewiesen werden, auch der charakteristische Geruch des Carbonylhydrids, der schon geringste Spuren desselben anzeigt, tritt nicht auf. Es entsteht lediglich Pentacarbonyl in mehr oder weniger großen Mengen, je nach den äußeren Bedingungen; Wasserstoff wirkt nur als indifferente Beimengung.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Metallderivaten des Eisencarbonylwasserstoffs wurde $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ bzw. FeJ_2 , die sich von den Halogeniden am leichtesten umsetzen, mit Cadmium- bzw. Zinkpulver unter Verwendung des betreffenden Metalls im Überschuß (1,5 Atome Metall/Fe) vermischt. Hierauf läßt man CO unter 180—200 Atm. bei 170° etwa 15 Stunden einwirken. Beim Abblasen brennt das Gas mit intensiv leuchtender Flamme ab. Es hat sich wiederum $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gebildet, dagegen keine anderen flüchtigen CO-Verbindungen. Der Rückstand ist nicht einheitlich, sondern stellt ein Gemenge von überschüssigem Metall und Zink- bzw. Cadmiumjodid dar. FeJ_2 bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ wurden vollkommen umgesetzt, das dabei gebildete Eisen wird fast quantitativ in Pentacarbonyl übergeführt.

Es gelingt nicht, nach den bei den analogen Versuchen mit Kobalt beschriebenen Methoden ein Mischcarbonyl im Rückstand nachzuweisen. Lediglich beim Ansäuern des Reaktionsgemisches macht sich im entweichenden Gas (Wasserstoff) Carbonylwasserstoff durch den charakteristischen, widerlichen Geruch bemerkbar.

Entsprechende Versuche mit anderen in Frage kommenden Metallen an Stelle von Zink oder Cadmium, sowie Quecksilber, Thallium oder Zinn, verlaufen ebenso, d. h. auch in diesen Fällen konnte ein Mischcarbonyl nicht isoliert werden. Auf die Umsetzungen mit Quecksilberhalogeniden wurde bereits oben hingewiesen.

¹⁾ TH. WEICHSELFELDER u. E. THIEDE, Liebigs Ann. Chem. 447 (1926), 64.

Zusammenfassung

Die Bildungsweisen von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff werden kurz zusammenfassend dargestellt: Es ergeben sich hierbei erhebliche Unterschiede in der Bildungstendenz der beiden Hydride, die durch den negativen Verlauf von Versuchen zur Synthese von Eisencarbonylwasserstoff, die sich den bekannten Bildungsbedingungen des Kobaltcarbonylwasserstoffs anschließen, noch besonders hervortreten. Im gleichen Sinne wird gezeigt, daß auch die Metallderivate der Carbonylwasserstoffe nur beim Kobalt im Vordergrund stehen und auf verschiedene Weise gebildet werden, während sich umgekehrt vom Eisen Carbonylhalogenide ableiten, die beim Kobalt fehlen. Strukturell ist dieses Verhalten auf die verschiedene Natur der Radikale $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}(\text{CO})_4$ zurückzuführen.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1941.

Die Diffusionskoeffizienten der Chromat- und Polychromationen

Von G. JANDER und H. SPANDAU

Mit 2 Abbildungen im Text

Einleitung

Kürzlich erschienen zwei Veröffentlichungen von L. W. ÖHOLM¹⁾, in denen Messungen der Diffusionskoeffizienten der Chromsäure und einiger Alkalichromate und -dichromate in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von ihrer Eigenkonzentration bei 20° C mitgeteilt und diskutiert werden. Wir selbst haben schon vor längerer Zeit die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Chromsäure-Ionen gemessen, haben aber unsere Ergebnisse bisher nur zum Teil und nur in kurzer tabellarischer Form im Rahmen einer größeren Untersuchung²⁾, die sich mit der Eignung der Dialysenmethode zur Molekular- und Ionengewichtsbestimmung befaßte, mitgeteilt. Das Erscheinen der beiden Arbeiten von ÖHOLM veranlaßt uns nun, unsere eigenen Diffusionsmessungen am System der Chromsäure vollständiger und ausführlicher als es bisher geschehen ist und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von ÖHOLM zu diskutieren.

Unsere Diffusionsmessungen verfolgen ebenso wie diejenigen von ÖHOLM den Zweck, die Natur der unter den verschiedensten äußeren Bedingungen (Konzentration; p_H der Lösung) vorliegenden Chromsäure-Anionen aufzuklären. Bekanntlich steht der Diffusionskoeffizient eines Stoffes in gewisser Beziehung zu dessen Teilchengewicht derart, daß für zwei ähnlich gebaute Substanzen die Gleichung gilt:

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2},$$

wenn unter D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten und unter M_1 und M_2 die Teilchengewichte der beiden Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel verstanden sind. Diese nach Riecke benannte Gleichung

¹⁾ L. W. ÖHOLM, Finska Kemistsamfundets Meddelanden Nr. 1—2, 1940.

²⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 185 (1939), 325.

chung ermöglicht es also, auf Grund von Diffusionsmessungen Aussagen über die molekulare Verteilung in Lösung zu machen. So hat der eine von uns im Laufe der letzten 20 Jahre bereits zahlreiche zur Aggregation neigende Systeme (Iso- und Heteropoly-säuren und Isopolybasen) mit Hilfe der Diffusionsmethode untersucht und dadurch den Aggregationsverlauf und die Natur und Molekülgröße der einzelnen Aggregationsstufen weitgehend aufklären können. Es sei hier nur verwiesen auf die Untersuchungen der Wolframsäuren, Molybdänsäuren, Vanadinsäuren, Tantalsäuren und Kieselsäuren¹⁾. Allen diesen Säuren ist die Eigenschaft gemeinsam, daß beim schrittweisen Ansäuern von alkalischen Lösungen ihrer normalen Alkalisalze Polyanionen entstehen, die jeweils in bestimmten Gebieten der Wasserstoffionenkonzentration beständig sind. Z. B. konnte auf Grund von Diffusionsmessungen am System der Vanadinsäuren festgestellt werden, daß im stark alkalischen Gebiet ($p_H > 12,5$) Monovanadationen ($\text{VO}_4 \cdot \text{aq}$)³⁻, im schwach alkalischen Gebiet ($p_H = 11$ bis $p_H = 9,2$) Divanadationen ($\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{aq}$)⁴⁻, im Bereich von $p_H = 8,9$ bis $p_H = 7,0$ Tetravanadationen ($\text{HV}_4\text{O}_{13} \cdot \text{aq}$)⁵⁻, und im schwach sauren Gebiet ($p_H = 6,8$ bis $p_H = 3,0$) Pentavanadationen ($\text{H}_4\text{V}_5\text{O}_{16} \cdot \text{aq}$)³⁻ in Lösung vorliegen, während in den mehr oder weniger schmalen Zwischengebieten der $[\text{H}^+]$ die Aggregation von der einen in die nächste Stufe erfolgt. Da in der Reihe der Isopolysäuren die Untersuchung des Diffusionsverhaltens der Chromsäure noch ausstand, wurden die in dieser Arbeit zu besprechenden Messungen vor einiger Zeit von uns durchgeführt.

Die aus den Diffusionsmessungen gezogenen Folgerungen hinsichtlich des Verlaufs der Hydrolyse und Aggregation wurden auf einem ganz anderen Wege bestätigt, nämlich durch Aufnahme der Lichtabsorptionskurven von den einzelnen Aggregationsprodukten der verschiedenen Systeme. Die Lichtabsorptionsmessungen im sichtbaren bzw. ultravioletten Gebiet ergaben nämlich, daß jede der durch Diffusion festgestellten Aggregationsstufen eine für sie ganz charakteristische Absorption besitzt; alle zu einem System gehörigen Absorptionsspektren stehen aber stets in gewisser Beziehung zueinander, die sich durch folgende Regelmäßigkeiten beschreiben läßt: Mit zunehmender Molekülgröße der Hydrolyseprodukte verschiebt sich der Beginn der Lichtabsorption nach längeren Wellenlängen, eventuell vorhandene Maxima und Minima der Absorptionskurve werden abgeflacht und

¹⁾ Vgl. z. B.: G. JANDER u. K. F. JAHR, Koll.-Beih. 41, Heft 1—3 (1935).

nach kürzeren Wellenlängen verschoben, und demgemäß ist die Steigung der Kurve erheblich kleiner. Ein besonders gutes Beispiel für diese Regelmäßigkeiten bieten die Vanadinsäuren wegen der verhältnismäßig großen Zahl definierter Hydrolyseprodukte¹⁾. Ganz entsprechend verhält sich auch das System der Chromsäuren. Schon eine oberflächliche Betrachtung gleichkonzentrierter Lösungen ergibt, daß eine wäßrige Dichromatlösung tiefer gefärbt ist als eine Chromatlösung. Besser zeigt das die Abb. 1, in der die Extinktionskonstanten der Lichtabsorption in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dargestellt sind²⁾. Die drei Kurven der Abb. 1 geben die Absorptionskurven von Chromat- (Kurve I), Dichromat- (Kurve II) und Polychromat-Lösungen (Kurve III) wieder. Die Chromatkurve

hat die höchsten Maxima und das tiefste Minimum, ihr Beginn liegt von allen drei Kurven bei der kürzesten Wellenlänge. Ihr gegenüber weist die Dichromatkurve folgende Unterschiede auf: Der Anfang ist nach längeren Wellenlängen verschoben, die Steigung ist geringer, Maxima und das Minimum sind weniger stark ausgeprägt und besonders das erste Maximum ist deutlich nach

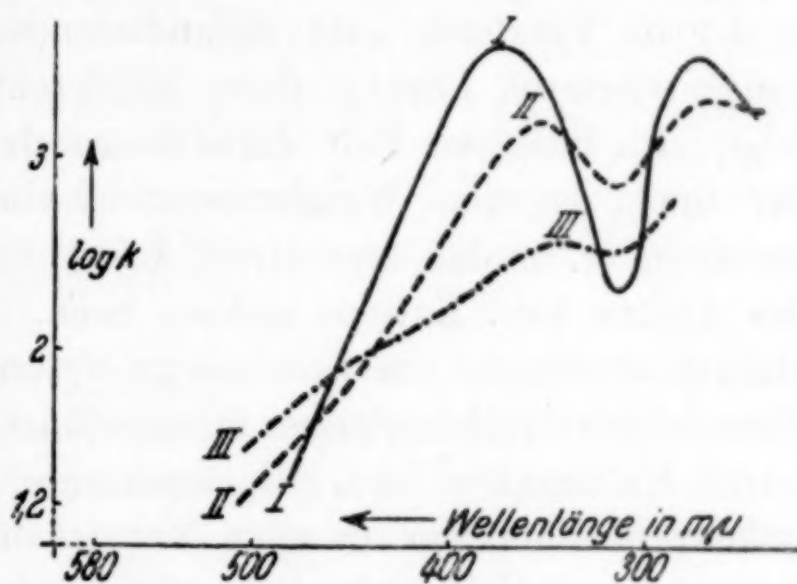


Abb. 1
Lichtabsorptionskurven
der Chromsäure-Anionen

kürzeren Wellenlängen verschoben. Gleiches gilt für den Unterschied der Kurve III gegenüber Kurve II. Die drei Kurven schneiden sich nicht in einem gemeinsamen Schnittpunkt, was ein Beweis dafür ist, daß in den untersuchten Lösungen verschiedene definierte chemische Verbindungen vorliegen müssen. In Analogie zu dem Lichtabsorptionsverhalten der anderen Isopoly-säuren-Systeme kann man also aus Abb. 1 den Schluß ziehen, daß die in Chromat-, Dichromat- und Polychromat-Lösungen vorliegenden Anionen nicht miteinander identisch sein können und daß die Di-

¹⁾ Vgl. G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloid-Beih. 41 (1935), 47; G. JANDER u. TH. ADEN, Z. physik. Chem. Abt. A 144 (1929), 210; K. F. JAHR u. H. WITZMANN, Z. physik. Chem. Abt. A 168 (1934), 283.

²⁾ Aus G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloid-Beih. 41 (1935), 12.

und Polychromationen höher-molekular als die Monochromationen sein müssen. Exaktere Aussagen sollten sich aber erst auf Grund von Diffusionsmessungen machen lassen.

Die eigenen Diffusionsmessungen und ihre Ergebnisse

Die Diffusionskoeffizienten der Chromsäure-Anionen wurden in der Apparatur nach ÖHOLM¹⁾ bestimmt. Bei der Messung von Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten hat man bekanntlich zu beachten, daß in wäßriger Lösung das Anion und das Kation infolge ihrer elektrostatischen Verkettung mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit diffundieren würden und daß die elektrostatische Verkettung der Ionen nach ABEGG und BOSE²⁾ dadurch aufgehoben werden kann, daß man die Diffusion nicht in reinem Wasser, sondern in der im Vergleich zum diffundierenden Stoff mindestens 10fach konzentrierteren Lösung eines indifferenten Fremdelektrolyten verfolgt. Im letzteren Fall diffundieren dann Anion und Kation mit der ihnen eigenen Wanderungsgeschwindigkeit völlig unabhängig voneinander, so daß man direkt die speziellen Diffusionskoeffizienten des Anions bzw. Kations messen kann. Demgemäß wurden unsere Diffusionsversuche am Chromsäure-System stets in Gegenwart eines Fremdelektrolytüberschusses durchgeführt. Und zwar wurde Natriumnitrat, Kaliumnitrat bzw. Salpetersäure verwendet; die Fremdelektrolytkonzentration war in allen Versuchen mindestens 1-molar. Die Natrium- und Kaliumnitratlösungen wurden durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salpetersäure auf bestimmte p_H -Werte eingestellt. Diese Lösungen dienten einerseits als Übersichtungslösungen, andererseits wurden sie zur Herstellung der Diffusionslösungen benutzt, indem in ihnen der zu diffundierende Stoff (K_2CrO_4 bzw. $K_2Cr_2O_7$) aufgelöst wurde. Die Diffusionslösungen waren in bezug auf CrO_3 $1/10$ - oder $1/15$ -molar. Der Gehalt der einzelnen Schichten am Ende des Diffusionsversuches, der 4—7 Tage dauerte, wurde durch potentiometrische Titration mit $1/10$ n-Eisen(II)-sulfat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Die gefundenen Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von 2,5 % pro Grad auf 10°C umgerechnet und diese Werte D_{10} mit der relativen Zähigkeit z der Übersichtungslösung multipliziert. Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ sind zugleich mit den jeweiligen Versuchsbedingungen (Zusammensetzung, p_H -Wert und Zähigkeit der Lösungen) in der Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ L. W. ÖHOLM, Z. physik. Chem. 70 (1910), 378.

²⁾ R. ABEGG u. E. BOSE, Z. physik. Chem. 30 (1899), 545.

Tabelle 1
Die Diffusionskoeffizienten der Chromat-, Dichromat- und Polychromationen

Versuch Nr.	Zusammensetzung der		PH	Zähigkeit z	$D_{10} \cdot z$
	Diffusions- Lösung	Überschichtg.- Lösung			
1, 2	1 n-NaNO ₃ + 0,1 n-NaOH + m/15-K ₂ CrO ₄	1 n-NaNO ₃ + 0,1 n-NaOH	12,7	1,070	0,582
3, 4	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-NaOH + m/15-K ₂ CrO ₄	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-NaOH	11,8	1,054	0,564
5, 6	1 n-NaNO ₃ + m/30-K ₂ Cr ₂ O ₇	1 n-NaNO ₃	4,8	1,054	0,618
7, 8	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-HNO ₃ + m/30-K ₂ Cr ₂ O ₇	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-HNO ₃	2,1	1,054	0,633
9, 10	0,5 n-KNO ₃ + 0,5 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	0,5 n-KNO ₃ + 0,5 n-HNO ₃	0,3	0,991	0,638
11, 12	1 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	1 n-HNO ₃		1,015	0,638
13, 14	2 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	2 n-HNO ₃		1,022	0,631
15, 16	3 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	3 n-HNO ₃		1,091	0,633
17, 18	4 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	4 n-HNO ₃		1,156	0,637
19	5 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	5 n-HNO ₃		1,246	0,597
20	6 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	6 n-HNO ₃		1,303	0,595
21	7 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	7 n-HNO ₃		1,380	0,588
22	8 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	8 n-HNO ₃		1,516	0,584
23	10 n-HNO ₃ + m/10-K ₂ CrO ₄	10 n-HNO ₃		1,630	0,584

Bei den Versuchen 1—4 der Tab. 1 handelt es sich um alkalische Lösungen von K₂CrO₄, in denen nach den optischen Untersuchungen Monochromationen vorliegen sollten; sie liefern den Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0,57$. Bei den Diffusionen 7—18

waren die Lösungen 0,01n bis 4n an Salpetersäure, auch sie ergeben für $D_{10} \cdot z$ einen konstanten Wert (0,635), den Diffusionskoeffizienten des Dichromations. In noch stärker sauren Lösungen (Versuch 19—23) beobachtet man wieder einen etwas niedrigeren Diffusionskoeffizienten, $D_{10} \cdot z = 0,58—0,59$.

Ganz entsprechende Werte für $D_{10} \cdot z$ berechnen sich aus Dialyseversuchen, die allerdings nur für Mono- und Dichromationen durchgeführt werden konnten, da die Dialysiermembranen die Verwendung derart stark saurer Lösungen, wie sie für die Existenz der Trichromationen erforderlich sind, nicht gestatten. Als Dialysiermembranen dienten Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å, die nach unseren früheren Untersuchungen¹⁾ genügend weitporig sind und keine Bremswirkung auf Substanzen mit kleineren Teilchengewichten als 5000 ausüben. Die für die Dialyseversuche benutzte Apparatur und die Versuchsdurchführung sind bereits in einigen älteren Arbeiten¹⁾, auf die hier verwiesen sei, ausführlich beschrieben. Die Zusammensetzung der Lösungen hinsichtlich des dialysierenden Stoffes und des Fremdelektrolyten entsprach denen der Diffusionsversuche. Um die bei 23°C gemessenen Dialysekoeffizienten der Chromsäure-Ionen $\lambda_{23} \cdot z$ auf die Diffusionskoeffizienten umrechnen zu können, ist es notwendig, die benutzte Membran zu eichen. Zu diesem Zweck wurden einige Dialysen mit Chlorionen durchgeführt. Aus dem gefundenen Wert $(\lambda_{23} \cdot z)_{\text{Cl}^-}$ und dem bekannten Diffusionskoeffizienten $(D_{10} \cdot z)_{\text{Cl}^-}$ berechnet sich der Umrechnungsfaktor F , mit dem alle Dialysekoeffizienten der Chromsäure-Ionen zu multiplizieren sind:

$$D_{10} \cdot z = F \cdot (\lambda_{23} \cdot z).$$

Alle Einzelheiten über die Dialyseversuche enthält die Tab. 2.

Aus den Versuchen der Tab. 2 berechnet sich der Diffusionskoeffizient für die Monochromationen zu $D_{10} \cdot z = 0,57—0,58$ und für die Dichromationen zu 0,62, Werte, die mit den Ergebnissen der oben besprochenen Diffusionen recht gut übereinstimmen.

In der Abb. 2 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Azidität der Lösungen graphisch dargestellt. Und zwar ist auf der Abszisse der besseren Übersichtlichkeit halber die Azidität in zwei verschiedenen Maßstäben aufgetragen; für die

¹⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 185 (1939), 325 und 187 (1940), 13; H. SPANDAU u. W. GROSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, (1941), 362.

Tabelle 2
Die aus den Dialysekoeffizienten berechneten Diffusions-
koeffizienten

Vers. Nr.	Zusammensetzung der dialysierenden Lösung	Außen- Lösung	pH	$\lambda_{23} \cdot z$	$D_{10} \cdot z$	$F = \left(\frac{D_{10} \cdot z}{\lambda_{23} \cdot z} \right)_{\text{Cl}^-}$
1—3	1 n-NaNO ₃ + n/10-NaCl	1 n-NaNO ₃		0,983	1,167	1,188
4—8	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-NaOH + m/15-K ₂ CrO ₄	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-NaOH	12,2	0,485	0,575	
9—11	1 n-NaNO ₃ + 0,001 n-NaOH + m/15-K ₂ CrO ₄	1 n-NaNO ₃ + 0,001 n-NaOH	11,1	0,491	0,583	
12—20	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-HNO ₃ + m/30-K ₂ Cr ₂ O ₇	1 n-NaNO ₃ + 0,01 n-HNO ₃	2,0	0,520	0,618	

alkalischen bis schwach sauren Lösungen sind die p_H-Werte (linker Teil der Abb.), für die stark sauren Lösungen dagegen die Normalitäten an Säure (rechte Hälfte der Abb.) angegeben. Der stark ausgezogene vertikale Strich in der Mitte der Abb. ist die Trennungslinie der beiden Gebiete. Auf der Ordinate ist $D_{10} \cdot z$ aufgetragen. Die aus den Dialyseversuchen berechneten $D_{10} \cdot z$ -Werte sind durch Kreise, die aus den Diffusionen resultierenden Werte durch Kreuze gekennzeichnet.

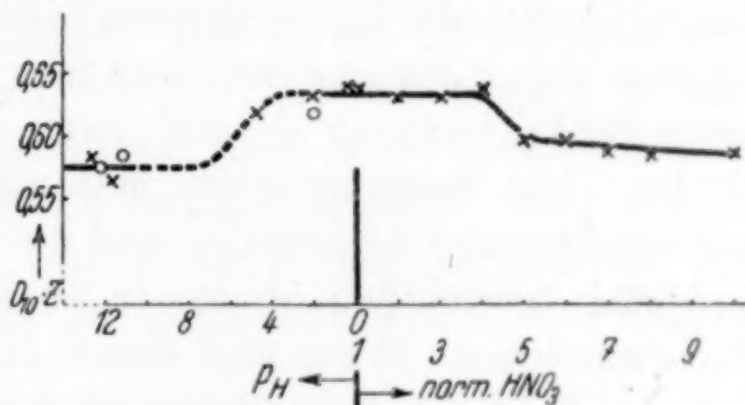


Abb. 2. Die Diffusionskoeffizienten
der Chromsäure-Ionen

Welche Folgerungen ergeben sich nun aus den Diffusionskoeffizienten für die Molekülgröße der Chromsäure-Anionen? Da die $D_{10} \cdot z$ -Werte für alle drei untersuchten Gebiete der Wasserstoffionenkonzentration verhältnismäßig nahe beieinander liegen, könnte man vielleicht der Meinung sein, daß es sich im wesentlichen um dieselbe Ionenart, deren Diffusionsgeschwindigkeit gemessen wurde, handelt und daß das p_H der Lösung ohne nennenswerten Einfluß auf die Aggregation der Chromsäure sei. Dies ist aber sicher nicht der Fall, wie aus den Lichtabsorptionskurven

(Abb. 1) folgt. Da also verschiedene Aggregationsstufen vorliegen, muß aus dem ähnlichen Diffusionsverhalten der Schluß gezogen werden, daß die Teilchengewichte der drei in den einzelnen Gebieten beständigen Ionenarten nicht sehr von einander verschieden sein können.

Wie läßt sich dieser Tatbestand aber mit den bisherigen Vorstellungen über den Aggregationsverlauf der Chromsäuren in Einklang bringen? Mit zunehmenden Säuregehalt der Lösungen sollten doch aus den CrO_4^{2-} -Ionen zunächst $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - und schließlich $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen entstehen, Teilchen also, deren Gewichte recht weitgehend verschieden sind (116; 216; 316). Nun braucht allerdings die elektrolitische Dissoziation nicht vollständig zu sein, sondern nur bis zur primären Dissoziationsstufe zu gehen. Dann würden nicht CrO_4^{2-} -, sondern NaCrO_4^- -Ionen (das Natrium stammt von dem Fremdelektrolyten NaNO_3 !) und HCr_2O_7^- - bzw. $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ -Ionen an Stelle der $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - bzw. $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen vorliegen. Aber auch diese Annahme, die sicherlich in gewissem Grade zutreffend ist, ergibt noch keine Teilchengewichte von derselben Größenordnung (139; 217; 317). Ionengewichte, die den gemessenen Diffusionskoeffizienten entsprechen, ergeben sich indessen dann, wenn man annimmt, daß die drei Ionenarten Hydratwasser — und zwar in verschiedener Menge — binden. Das Monochromation muß also stark hydratisiert sein, und mit zunehmender Aggregation muß die Zahl der gebundenen Wassermoleküle beträchtlich abnehmen, besonders bei der Bildung der Dichromationen. Wenn man einmal die willkürliche Annahme macht, daß das Trichromation überhaupt nicht hydratisiert ist, also das theoretische Ionengewicht 317 besitzt, so berechnet man aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten gemäß der RIECKESchen Gleichung $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2} = D_3 \cdot \sqrt{M_3}$ den Wert 273 als Ionengewicht des Dichromations bzw. 336 als Gewicht des Monochromations. D. h. unter dieser Annahme besäße das Dichromation $(273 - 217)/18 = 3$ Moleküle Hydratwasser und das Monochromation 11 oder 12 Moleküle H_2O , je nachdem ob man dem unhydratisierten Monochromation die Formel NaCrO_4^- oder CrO_4^{2-} zuschreibt. Inwieweit diese Annahme, daß das Trichromation nicht hydratisiert ist, gerechtfertigt ist, sei dahingestellt. Da es auch denkbar wäre, daß bei unseren Diffusionsversuchen die angewandte Säurekonzentration zur vollständigen Ausbildung der Trichromationen noch nicht ausreichend war, ist es vielleicht zweckmäßiger, bei der Berechnung der Ionengröße die Messungen der Trichromate nicht zu berücksichtigen.

Dann ergibt sich durch Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Chromat und Dichromat, daß das Chromation mindestens 7 Moleküle Hydratwasser besitzt.

Die Ergebnisse der Messungen von ÖHOLM

Während bei unseren Untersuchungen die Konzentration des diffundierenden Stoffes praktisch stets dieselbe war ($1/10$ — $1/15$ molar in bezug auf CrO_3) und nur der p_{H} -Wert der Lösungen in weiten Grenzen geändert wurde, hat ÖHOLM in seinen beiden Arbeiten¹⁾ die Änderung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt. Ein weiterer wesentlicher Unterschied gegenüber unserer Versuchsdurchführung besteht darin, daß ÖHOLM keinen Fremdelektrolyten verwendet und somit nicht die speziellen Diffusionskoeffizienten der Chromsäure-Anionen, sondern die aus diesen und den zugehörigen Kationen resultierenden mittleren Diffusionskoeffizienten mißt. ÖHOLM geht also bei seinen Versuchen so vor, daß er Lösungen von CrO_3 bzw. Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser herstellt und für diese Lösungen, deren Konzentration in weiten Grenzen variiert wird, die Wanderung in reines Wasser als Überschichtungslösung verfolgt. Das p_{H} der Diffusionslösungen ist nicht angegeben; die Lösungen der Chromate werden je nach deren Konzentration infolge Hydrolyse mehr oder weniger alkalisch, die der Dichromate und der Chromsäure dagegen sauer reagiert haben. Die Ergebnisse von ÖHOLM seien hier noch einmal kurz tabellarisch wiedergegeben, da die Originalarbeiten schwer zugänglich sind.

Tabelle 3. Diffusionskoeffizienten von ÖHOLM. (Temp.: 20°C)

Diffundierender Stoff Konzentration	CrO_3	Na_2CrO_4	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	K_2CrO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
4	1,82	—	0,790	—	—
3	1,75	0,659	0,787	0,865	—
2	1,69	0,690	0,780	0,900	—
1,5	1,66	—	—	—	—
1	1,63	0,731	0,802	0,938	—
0,75	1,61	—	—	—	0,956
0,5	1,60	0,768	0,821	0,960	0,970
0,25	1,59	0,812	0,844	1,00	1,002
0,10	1,58	—	—	1,03	—
0,075	1,60	—	—	—	—
0,025	1,64	—	—	—	—

¹⁾ L. W. ÖHOLM, Finska Kemistsamfund. Medd. Nr. 1—2 (1940).

In der Tab. 3 bedeuten die als Konzentrationen angegebenen Zahlen für die Alkalisalze die Normalität der Lösungen, für den Fall des CrO_3 dagegen Mole CrO_3 pro Liter Lösung. Da die vorliegenden Kationen (H^+ -, K^+ - und Na^+ -Ionen) im Vergleich zu den Chromsäure-Anionen schneller wandern, liegen die von ÖHOLM bestimmten Werte für D_{20} — auch bei Berücksichtigung der um 10° höheren Versuchstemperatur — durchweg höher als unsere speziellen Diffusionskoeffizienten. Im Einzelnen läßt sich aus der Tab. 3 über das Diffusionsverhalten der verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration folgendes ablesen: In den CrO_3 -Lösungen nimmt der Wert für D_{20} mit steigender Verdünnung zunächst stetig ab und bleibt dann von 1 mol. Lösungen ab ziemlich konstant. Bei den Alkalichromaten und -dichromaten steigt dagegen der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Verdünnung — abgesehen von den hochkonzentrierten Natriumdichromatlösungen (4 bis 2 norm.), deren Diffusionskoeffizient praktisch konstant ist. Ein Vergleich der Werte der Chromate und Dichromate ergibt, daß die Dichromate, besonders in konzentrierten Lösungen, schneller als die entsprechenden Chromate diffundieren; mit abnehmender Konzentration nähern sich die Koeffizienten der Dichromate und Chromate einander.

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ist zu beachten, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen nicht wie bei unseren Messungen auf bestimmte Werte, bei denen jeweils lediglich ein einziges Chromsäure-Anion (Chromat- oder Dichromat oder Trichromation) beständig ist, eingestellt wurde und daß demgemäß infolge Hydrolyse mehrere Ionenarten nebeneinander vorliegen können. Da die Hydrolyse in den konz. Lösungen der Alkalichromate sich am wenigsten bemerkbar machen dürfte, lassen sich die entsprechenden Messungen am ehesten zu unseren Ergebnissen in Parallele setzen. Das Natriumchromat wandert in den konzentrierten Lösungen beträchtlich langsamer als das Natriumdichromat, d. h. das Chromation hat einen kleineren Diffusionskoeffizienten als das Dichromation, was in qualitativer Hinsicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Quantitative Schlüsse lassen sich leider kaum ziehen, da sich der Einfluß der Kationen und der Hydrolyse nicht rechnerisch ermitteln läßt. Daß sich mit wachsender Verdünnung die Diffusionskoeffizienten der Chromat- und Dichromatlösungen einander nähern, ist unseres Erachtens dadurch bedingt, daß die Dichromationen infolge Hydrolyse mehr und mehr in Chromationen aufgespalten werden.

Zusammenfassung

Es werden die speziellen Diffusionskoeffizienten der Chromsäure-Anionen in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung gemessen. Der Diffusionskoeffizient $D_{10} \cdot z$ hat für die Monochromationen ($p_H = 11-13$) den Wert 0,57, für die Dichromationen ($[H^+] = 1/100 - 4$ norm.) den Wert 0,635 und für die Trichromationen vermutlich den Wert 0,58—0,59.

Aus den Diffusionskoeffizienten ergibt sich für die Hydratation der Chromsäure-Anionen, daß die Monochromationen mindestens 7 Mole Hydratwasser besitzen und daß die Hydratation mit zunehmender Aggregation sehr stark abnimmt.

Versuche von ÖHOLM über die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten einiger Alkalichromate und -dichromate von ihrer Eigenkonzentration ergeben in qualitativer Hinsicht Übereinstimmung mit den Ergebnissen der eigenen Messungen.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1941.

Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden III¹⁾

VON RUDOLF SCHENCK UND PETER VON DER FORST

Mit 13 Abbildungen im Text

Den Untersuchungen über die Verbindungen des Nickel-Sulfides mit anderen Sulfiden schließen wir analoge über das Kobaltsulfid an und ergänzen sie durch einige Messungen an Mischkristallpräparaten von Nickel-Kobalt- und Nickel-Eisensulfid.

Wir bedienten uns auch in der vorliegenden Arbeit der Methode des isothermen Abbaus der schwefelreicheren Stufen mittels Wasserstoffes. Wegen der Arbeitsweise wird auf die früheren Abhandlungen dieser Reihe verwiesen. Als Beobachtungstemperaturen benutzten wir 400 und 450°.

A. Das System Co-S

OTTO HÜLSMANN und WILHELM BILTZ²⁾ verdanken wir eingehende Studien über die Affinitätsverhältnisse der Kobalt-Schwefelverbindungen; sie bestimmten die Schwefeltensionen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Bodenphasen vorzugsweise bei höheren Temperaturen zwischen 650° und 760° und in dem Intervall 885°—1077°. Als Ausgangsmaterial diente ihnen ein Sulfid von der Zusammensetzung CoS_2 , welches partiell abgebaut und dann röntgenographisch, pyknometrisch und magnetochemisch geprüft wurde. Der Kobaltpyrit verschwindet, wenn beim Abbau des Präparates die Zusammensetzung $\text{CoS}_{1,3}$ erreicht worden ist. In den schwefelärmeren Stufen liegt eine Mischkristallphase mit CoS-Struktur (NiAs-Typ) vor. Andere waren bei diesen Untersuchungen nicht aufzufinden. Der partielle Abbau bis zu Schwefelgehalten oberhalb $\text{CoS}_{1,3}$ liefert Gemenge der Phasen CoS_2 und der CoS-Mischkristalle. Auch das nach der Methode

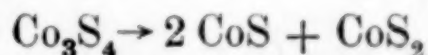
¹⁾ Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden, I: R. SCHENCK, I. HOFFMANN, W. KNEPPER u. H. VÖGLER, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 173—197; Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden, II: R. SCHENCK u. P. VON DER FORST, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 145—157.

²⁾ O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. allgem. Chem. **224** (1935), 73.

von E. BIRK im BILTZ'schen Laboratorium hergestellte und bei 450° entwässerte Präparat mit der Zusammensetzung Co_2S_3 ergibt dieselben S-Tensionen wie die zum gleichen Schwefelgehalt gebrachten CoS_2 -Proben und auch dasselbe Röntgenbild.

Einem Kobalt-Thiospinell Co_3S_4 , der mit einem Eisen-, Nickel- oder Kupfergehalt als Mineral bekannt ist und den Namen Lineit führt, begegneten die beiden Forscher nicht. Es ist aber keine seltene Erscheinung, daß eine metastabile Phase erst durch die Aufnahme von Fremdstoffen in fester Lösung stabilisiert wird. Das Auftreten des Minerals in der Natur könnte durch diesen Umstand bedingt sein.

Andererseits fanden DICK LUNDQUIST und A. WESTGREN¹⁾ diese Phase, als sie die durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltenen Präparate längere Zeit auf eine Temperatur zwischen 500 und 560° erhitzten. M. HEIMBRECHT und W. BILTZ²⁾ stellten bei 680° einen Umwandlungspunkt fest, bei dessen Überschreitung die Reaktion im Sinne



verläuft, während bei tieferen Temperaturen der Kobaltthiospinell die stabile Phase darstellt. Seine Rückbildung geht nur langsam vonstatten; die Abkühlungszeit hat zur Regenerierung des Co_3S_4 nicht ausgereicht. Da O. HÜLSMANN und W. BILTZ durch ihre tensimetrische Methode gezwungen waren, sich in dem oberhalb gelegenen Gebiete zu bewegen, ist ihr Beobachtungsergebnis verständlich. Durch die röntgenographischen Befunde von DICK LUNDQUIST und A. WESTGREN ist die Existenz des Thiospinells sichergestellt.

Unsere Erfahrungen bei den Versuchen zur Darstellung der Kobaltsulfide stehen mit den Erkenntnissen der schwedischen Forscher in bestem Einklang. Um definierte Präparate zu erhalten, schwefelten wir aus Kobaltoxyd frisch reduziertes Kobaltmetall mit Schwefelwasserstoff auf. Man bekommt andere Produkte, wenn man den Schwefelwasserstoff bei 700° einwirken läßt und den überschüssigen Schwefel im Hochvakuum bei 750—800° abdestilliert, oder wenn man die Herstellung bei 400° vornimmt und bis zur Zusammensetzung Co_3S_4 aufschwefelt.

Der isotherme Abbau des Co_3S_4 -Präparates mit Wasserstoff ergibt bei 400° ein Bild, wie es Abb. 1 zeigt. Man beobachtet zwei

¹⁾ D. LUNDQUIST u. A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 85.

²⁾ M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 229.

um etwa 2% H_2S voneinander unterschiedene Gleichgewichtslagen, deren Sprungpunkt bei der Zusammensetzung der Bodenphasen $\text{Co}:\text{S} = 1:1$ liegt. Die zweite Horizontale ist verhältnismäßig kurz und endet bei der Zusammensetzung $\text{Co}:\text{S} = 9:8$. Von da an kann die Reduktion mit Wasserstoff nicht weitergeführt werden, da der H_2S -Gehalt der Gleichgewichtsatmosphäre bis zur Grenze der Beobachtbarkeit herabsinkt.

Auf der höheren Horizontale haben wir es mit dem Gleichgewichte der Phasen Co_3S_4 , CoS , $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, auf der zweiten mit dem

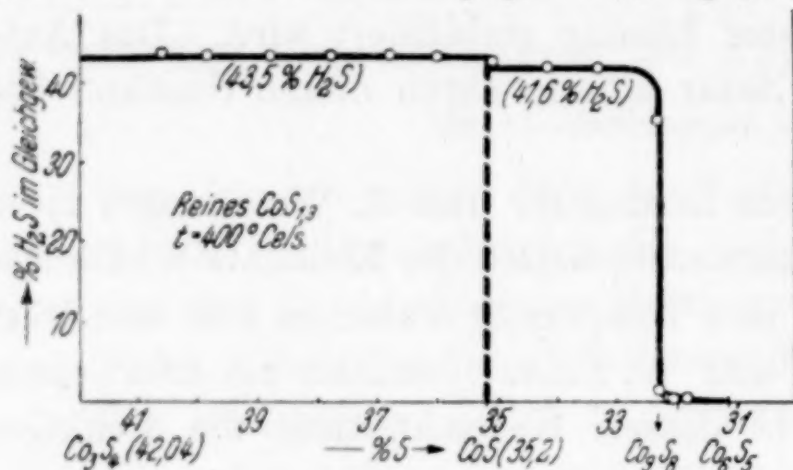
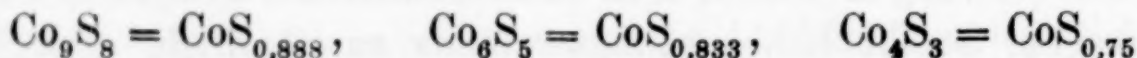


Abb. 1

Abbauiisothermen 400° von Co_3S_4 mit H_2

der Phasen CoS , Co_9S_8 , $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ zu tun. Die erste ist charakterisiert durch eine Konzentration von 43,5%, die zweite durch eine solche von 41,6% Schwefelwasserstoff. Die Phase Co_9S_8 wurde auch von D. LUNDQUIST und A. WESTGREN auf röntgenographischem Wege nachgewiesen. Es ist die gleiche Phase, welcher früher die Zusammensetzung Co_6S_5 oder Co_4S_3 zugesprochen worden ist. Ihre Zusammensetzungen liegen nahe beieinander, was sich am besten durch die Betrachtung der Formeln



erkennen läßt. Vgl. dazu auch Abb. 1.

Führt man die Aufschwefelung bei 700° durch und vertreibt im Hochvakuum den überschüssigen Schwefel bei 750—800° (die Entschwefelung wurde durch Eisenpulver beschleunigt, welches unmittelbar neben dem Kobaltsulfidpräparat in gesondertem Schiffchen miteingebaut wurde), so erhält man ein Präparat von der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{CoS}_{1,01}$, also ein Kobalt(II)-sulfid mit ganz geringem Schwefelüberschuß. Seine Reaktionsfähigkeit ist aber schlecht, durch Wasserstoff kann es kaum noch reduziert werden, definierte Gleichgewichtseinstellungen sind nicht zu beobachten. Bei hohen Temperaturen wurden die folgenden Schwefelwasserstoffprozentage in der Wasserstoffatmosphäre festgestellt:

Temperatur	700°	800°	858°		
S-Gehalt der Bodenphasen	35,09	34,93	34,80	34,70	34,62
% H_2S in H_2 -Atmosphäre	4,39	4,47	3,92	3,09	2,41.

Die beobachteten H_2S -Tensionen dürfen aber nicht als Gleichgewichtswerte angesehen werden.

Wegen seiner Reaktionsträgheit ist das nach der letzten Methode dargestellte, gesinterte Kobaltsulfid für das Studium des Dreistoffsystems mit Antimon nicht verwendbar. Deshalb bevorzugten wir bei den folgenden Versuchen das bei 400° hergestellte Co_3S_4 -Präparat.

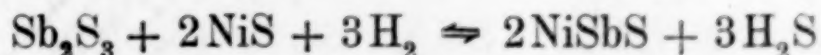
B. Das System Co-Sb-S

Um ein vollständiges Zustandsdiagramm des ternären Systems Kobalt-Antimon-Schwefel zu erhalten, haben wir an zwölf verschiedenen Mischungen von Kobaltthiospinell und Diantimontrisulfid den reduzierten Abbau mit Wasserstoff durchgeführt und die zugehörigen Isothermen für 400° aufgenommen, welche dann zu einer Raumisotherme vereinigt wurden. Die Mischungen für diese Aufnahmen hatten folgende Zusammensetzung:

- | | | |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. $2Sb_2S_3 + CoS_{1,3}$, | 5. $Sb_2S_3 + 2CoS_{1,3}$, | 9. $Sb_2S_3 + 10CoS_{1,3}$, |
| 2. $3Sb_2S_3 + 2CoS_{1,3}$, | 6. $Sb_2S_3 + 3CoS_{1,3}$, | 10. $Sb_2S_3 + 20CoS_{1,3}$, |
| 3. $Sb_2S_3 + CoS_{1,3}$, | 7. $Sb_2S_3 + 4CoS_{1,3}$, | 11. $Sb_2S_3 + 40CoS_{1,3}$, |
| 4. $4Sb_2S_3 + 3CoS_{1,3}$, | 8. $Sb_2S_3 + 6CoS_{1,3}$, | 11. $Sb_2S_3 + 60CoS_{1,3}$. |

Von den zwölf Isothermen geben wir nur die charakteristischsten acht in den Abb. 2, 3, 4 und 5 wieder. Die Anfangs- und Endpunkte der Horizontalen in den übrigen lassen sich aus den Projektionen des Raummodelles in Abb. 6 und 7 entnehmen. Die Horizontalen der univarianten Gleichgewichte bei 42% , 41% und $38,6\%$ H_2S sind uns bereits bekannt; die beiden ersten aus dem Abschnitt über das System Co-S; an ihnen sind die Bodenphasen Co_3S_4 und CoS bzw. CoS und Co_9S_8 beteiligt. Die dritte entspricht der Gleichgewichtslage für $Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S$.

Bei den angegebenen Gleichgewichtswerten ist der Einfluß der thermischen Diffusion berücksichtigt. Die auffallend hohe Lage mit 83% H_2S ist die eines ternären heterogenen Gleichgewichtes. Wir werden durch sie an die analoge Erscheinung bei dem Nickelsystem Ni-Sb-S erinnert, wo uns die Reaktion



entgegentrat mit der Ullmannitphase NiSbS. Auch die dritte neben Sb_2S_3 und Co_3S_4 auftretende Bodenphase des durch seinen hohen H_2S -Wert gekennzeichneten Gleichgewichtes muß eine ternäre Phase sein. Aus dem Raumdiagramm geht aber hervor, daß es sich bei ihr nicht um den reinen Kobalt-Ullmannit CoSbS, sondern um eine feste Lösung

von Co_3S_4 in dieser Verbindung handelt. Die Zusammensetzung der neuen Phase ist $\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17}$ oder $9\text{CoSbS} + 2\text{Co}_3\text{S}_4$.

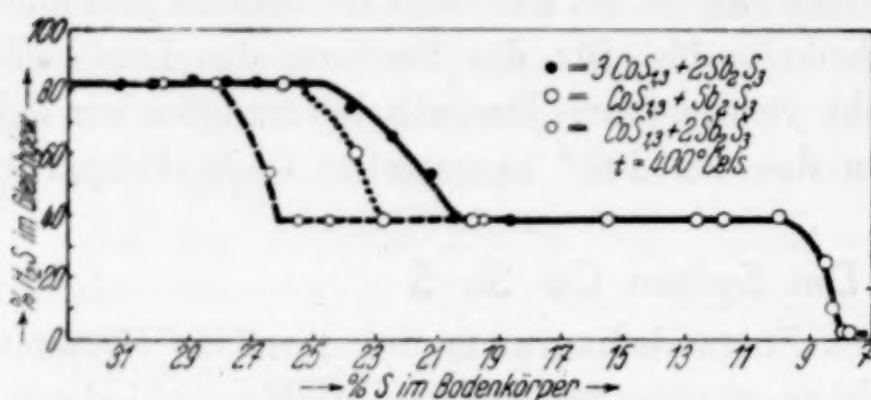


Abb. 2. Abbauiisothermen 400°, Gemische von Co_3S_4 mit Sb_2S_3

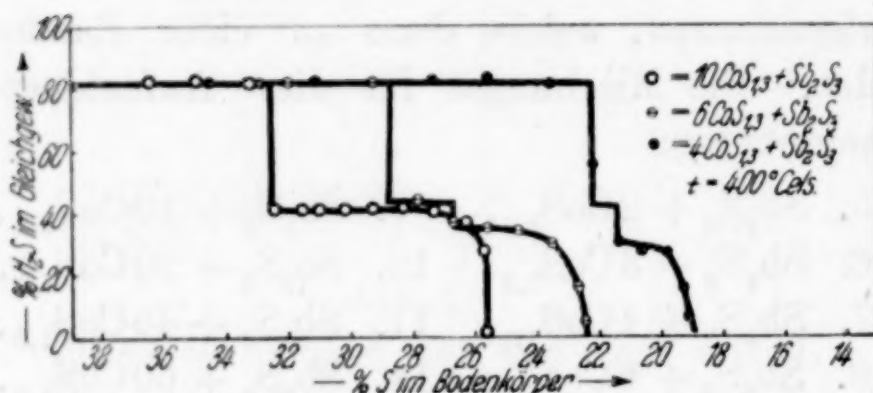


Abb. 3. Abbauiisothermen 400°, Gemische von Co_3S_4 mit Sb_2S_2

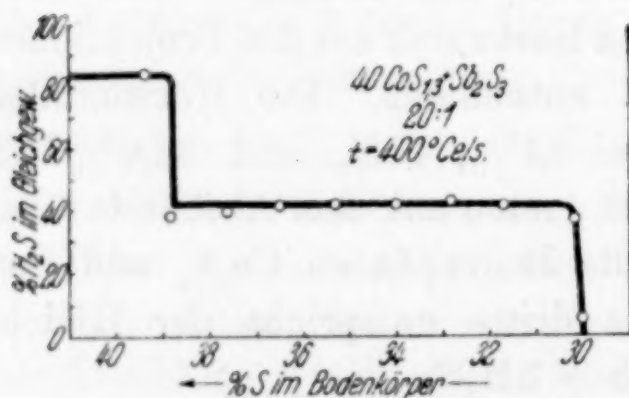


Abb. 4. Abbauiisotherme 400°, $13,3 \text{ Co}_3\text{S}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3$

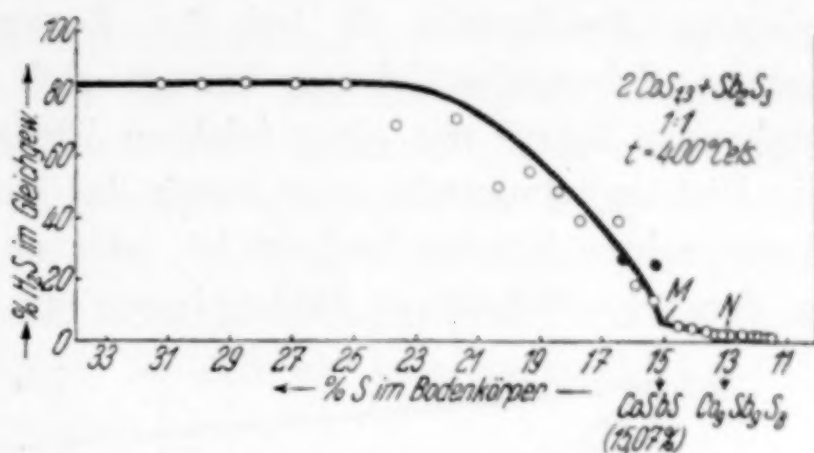
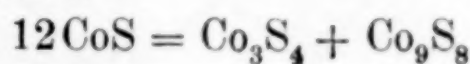
1. 83% H_2S ; Sb_2S_3 , Co_3S_4 , $\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17}$,
2. 42% H_2S ; Co_3S_4 , CoS , $(\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17})$,
3. 41% H_2S ; CoS , Co_9S_8 , $(\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17})$,
4. 38,6% H_2S ; Sb_2S_3 , Sb , (CoSbS) .

In dem letzten tritt uns die Phase CoSbS , der Kobalt-Ullmannit, entgegen. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre wird aber durch das binäre heterogene Gleichgewicht Sb_2S_3 , Sb , $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ bestimmt; aus diesem Grunde haben wir seine Formel in Klammern gesetzt. Auch in den Gleichgewichten 2. und 3. hat die ternäre

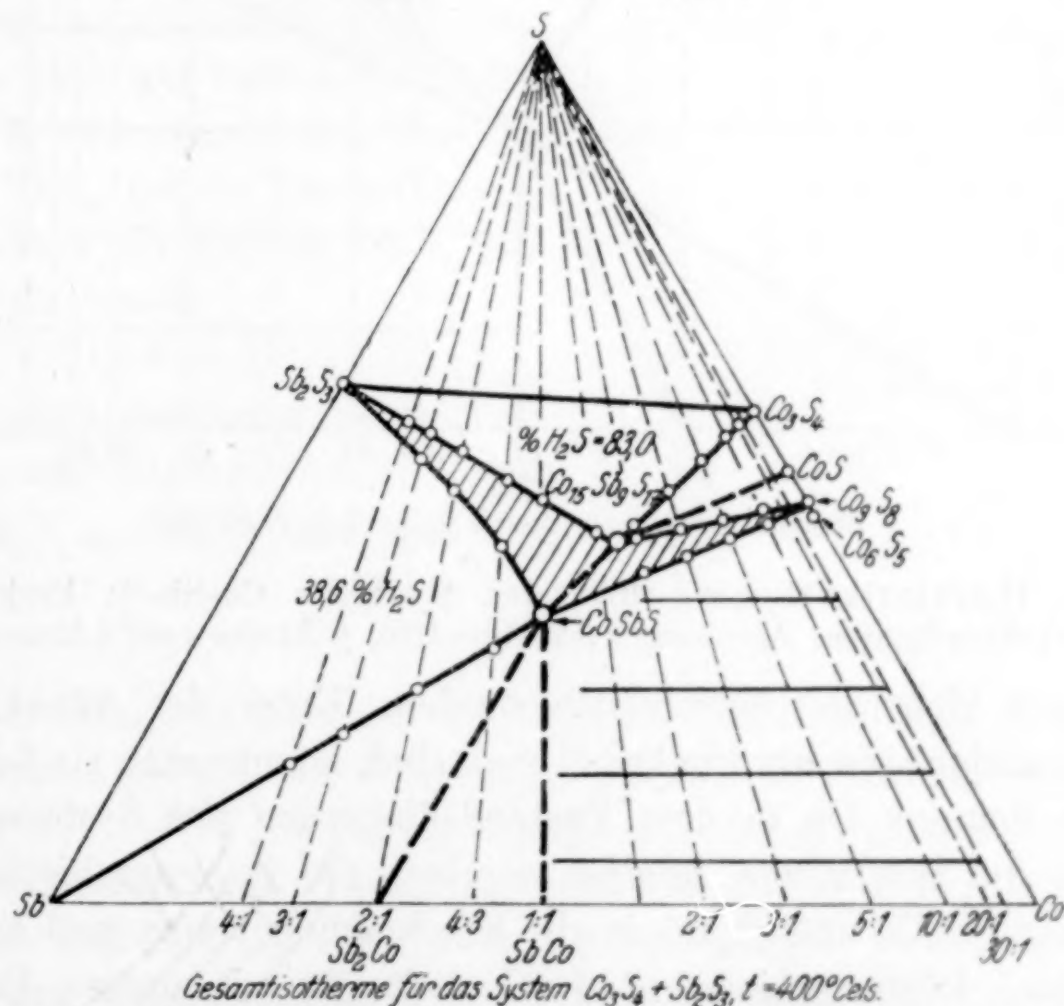
In den Einzelisothermen treten an verschiedenen Stellen Kurvenzweige auf, welche auf ein Vorhandensein von Lösungsphasen hindeuten. Die Grenzen dieser Lösungsgebiete ergeben sich aus der Kombination der Einzelisothermen zu dem Raummodell, dessen Projektionen die Abb. 6 und 7 wiedergeben, Abb. 6 in Dreieckskoordinaten, 7 in rechtwinkligen. Bei der letzteren ist als Ordinate der auf 6

Metallatome ($\text{Sb} + \text{Co}$) bezogene Schwefelgehalt in Atomen benutzt. Aus den Projektionen des Raummodells läßt sich ablesen, daß im ganzen vier univariante Gleichgewichte auftreten mit den folgenden koexistierenden Bodenphasen

Phase $\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17}$ keinen Einfluß auf die $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Lage. Diesen Beobachtungen können wir entnehmen, daß der Kobalt-Ullmannit zwar neben Antimonsulfid und Antimonmetall existieren kann, aber nicht verträglich ist mit den Kobaltsulfiden Co_3S_4 und CoS . Der Grund liegt in der Neigung des Ullmannites, mit Co_3S_4 Mischkristalle zu bilden, welche bei der Zusammensetzung der Lösungsphase $\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17}$ ihre Grenze findet. Das Kobaltsulfid CoS ist neben CoSbS nicht beständig, weil letzteres, um sich mit Co_3S_4 sättigen zu können, eine Spaltung des Sulfides in dem Sinne

Abb. 5. Abbauiisotherme 400°, $\frac{2}{3}\text{Co}_3\text{S}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3$

bei der Zusammensetzung der Lösungsphase $\text{Co}_{15}\text{Sb}_9\text{S}_{17}$ ihre Grenze findet. Das Kobaltsulfid CoS ist neben CoSbS nicht beständig, weil letzteres, um sich mit Co_3S_4 sättigen zu können, eine Spaltung des Sulfides in dem Sinne

Gesamtisotherme für das System $\text{Co}_3\text{S}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3$, $t = 400^\circ\text{Cels}$.Abb. 6. Gesamtisotherme 400° des Systems Co-Sb-S
Projektion in Dreieckskoordinatendarstellung

auslöst. Der Lösungsphase $\text{CoSbS}-\text{Co}_3\text{S}_4$ bei gleichzeitiger Anwesenheit des Diantimontrisulfides begegnen wir in dem bivarianten Gleichgewicht des Feldes A, begleitet von Co_9S_8 im Felde B.

Die Entschwefelungsisotherme des Sulfidgemisches $3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{Co}_3\text{S}_4$ (Verhältnis $\text{Sb} : \text{Co} = 1:1$) zeigt (vgl. Abb. 5) einen scharfen Knickpunkt *M* bei der Zusammensetzung CoSbS . Die weitere Schwefelentziehung bewegt sich auf einer sich langsam senkenden Kurve mit einer leichten Einknickung bei Punkt *N*. Ob die Richtungsänderung hier durch das Vorhandensein eines kurzen waagerechten Stückes bedingt ist, oder ob die Diffusionshemmungen in den schwefelhaltigen Bodenphasen ein solches vortäuschen, kann

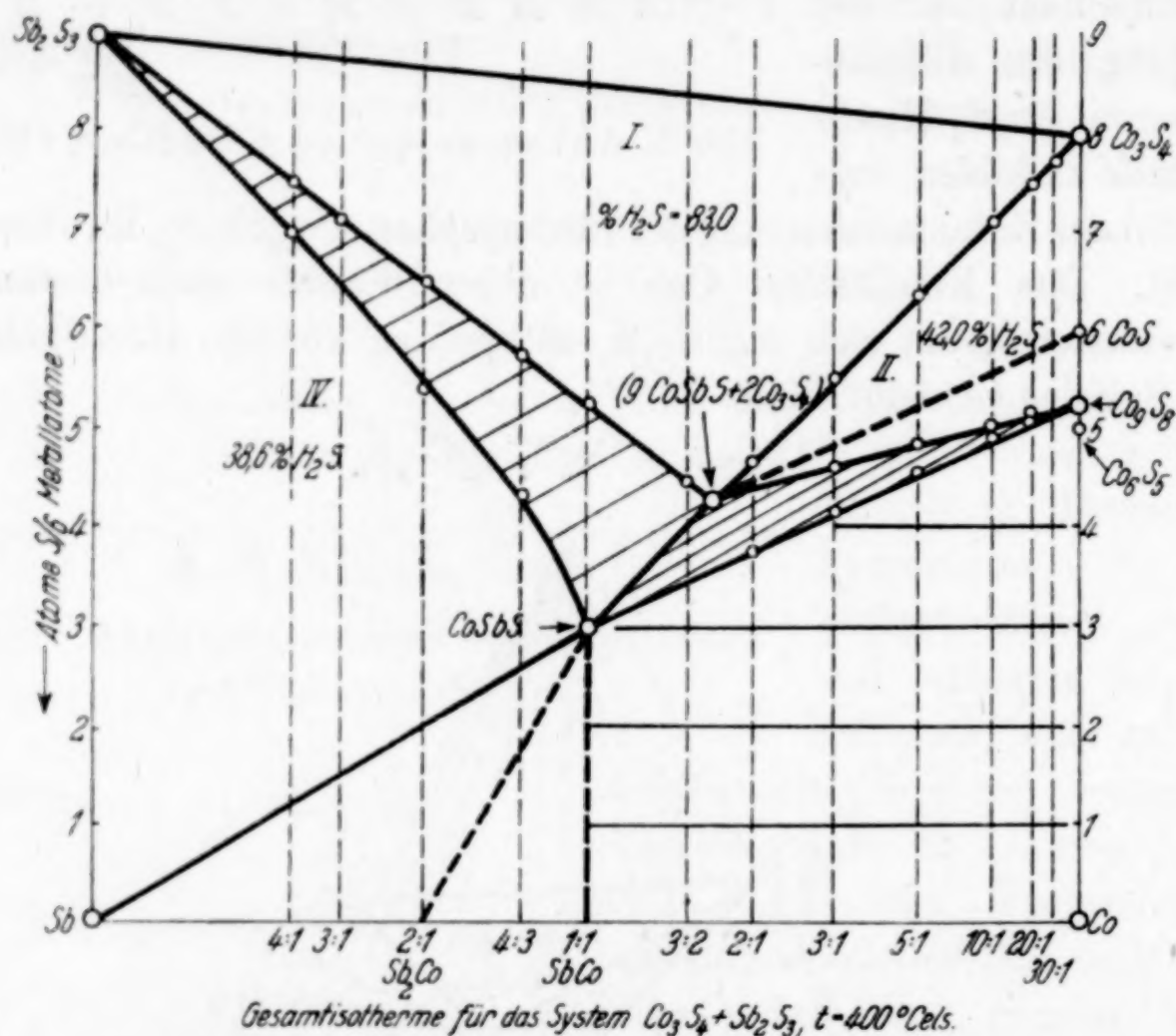


Abb. 7. Gesamtiisotherme 400° des Systems Co-Sb-S; Projektion in Rechteckskoordinaten. Abszissen x ($\text{Co} + \text{Sb} = 100$), y Atome 6 auf 6 Atome ($\text{Co} + \text{Sb}$) nicht mit Sicherheit entschieden werden. Unter der Annahme, daß die Erscheinungen am Punkte *N* reell sind, könnte man sie folgendermaßen deuten: Da in dem Zustandsdiagramm des Systems Sb/Co , wie es die thermische Analyse ergibt¹⁾, die intermetallischen Verbindungen SbCo und Sb_2Co in die Erscheinung treten und außerdem noch eine Lösungsphase auf der Kobaltseite mit einigen Prozenten Antimon¹⁾ bei 400°, so darf man als Endprodukt der Entschwefelung des CoSbS die Phase SbCo ansehen. Die Reaktion verliefte dann analog der beim Übergang von Nickelullmannit in Breithauptit beob-

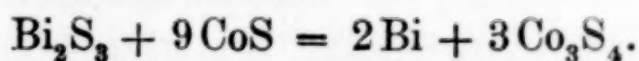
¹⁾ M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Julius Springer, Berlin 1936, S. 507.

achteten (NiSbS–NiSb). Allerdings haben wir aus der Form der Isotherme auf eine gegenseitige Löslichkeit von CoSbS und CoSb zu schließen, wobei die Richtungsänderung bei N das Vorhandensein einer Mischungslücke anzeigen dürfte. Bei dem Nickelsystem besteht keine Löslichkeit von NiSbS und NiSb ineinander. Das schwefelarme Gebiet der Gesamtisotherme müßte danach noch weiter unterteilt werden, wie es Abb. 7 wiedergibt. Leider sind wegen der geringen Schwefeltension der schwefelärmeren Mischkristalle exakte Grenzbestimmungen nicht möglich, so daß wir uns einstweilen mit den Überlegungen begnügen müssen.

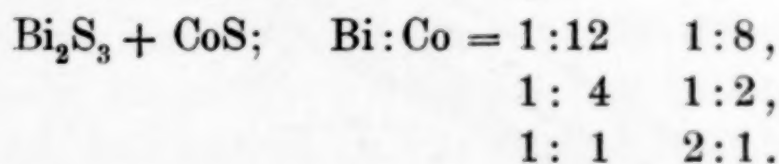
C. Das System Co–Bi–S

Bei der Häufigkeit des gemeinschaftlichen Vorkommens von Kobalt- und Wismutmineralien in der Natur hat das Studium des ternären Systems Kobalt–Wismut–Schwefel ein besonderes Interesse.

Bei der Aufnahme der Isothermen haben sich die bei höheren Temperaturen (700°) dargestellten, für die Untersuchung der Antimonsysteme ungeeigneten Co–S-Präparate ganz gut verwenden lassen, weil sie sich durch das Wismut-sulfid Bi_2S_3 bei der Beobachtungstemperatur von 450° zu Co_3S_4 aufschwefeln lassen



Für die Untersuchungen verwendeten wir die folgenden 6 Mischungen:



Zur Übersicht über die auftretenden Phasen und die Koexistenzverhältnisse genügt die Wiedergabe der drei Isothermen, welche man in den Abb. 8–10 findet. In allen treten die gleichen Horizontalen, und zwar alleine auf. Aus den Kapiteln A und B dieser Abhandlung und aus früheren Arbeiten über die Beziehungen zwischen Wismut-sulfid und Wismutmetall sind uns alle drei bekannt. Die zu ihnen gehörenden $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Gleichgewichte liegen

	1.	2.	3.
bei	50,0% H_2S	51,5% H_2S	69,4% H_2S ,
kor.	47,1% H_2S	48,6% H_2S	66,6% H_2S .

(Die Korrektur bezieht sich auf den Einfluß der thermischen Diffusion.)

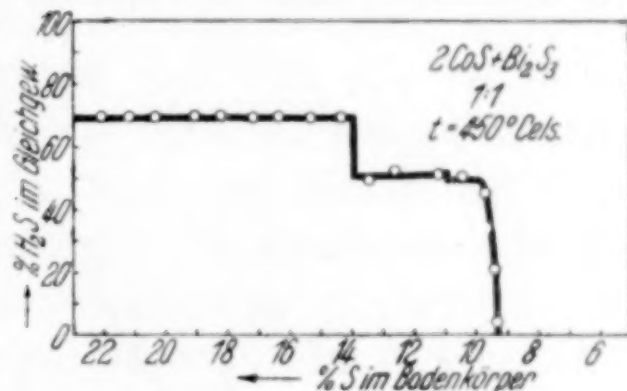


Abb. 8

In 1. koexistieren Co_9S_8 und CoS bei 450° .

In 2. koexistieren CoS und Co_3S_4 bei 450° .

In 3. koexistieren Bi_2S_3 und Bi-Metall geschmolzen.

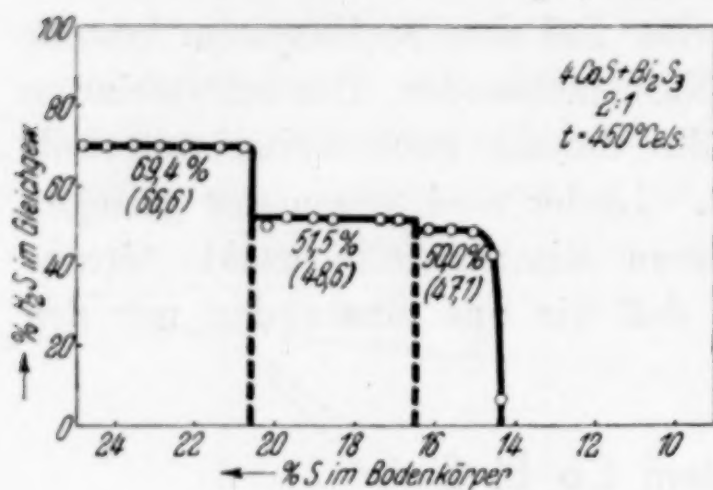


Abb. 9. Abbauiisotherme 450°
von $4 \text{ CoS} + \text{Bi}_2\text{S}_3$

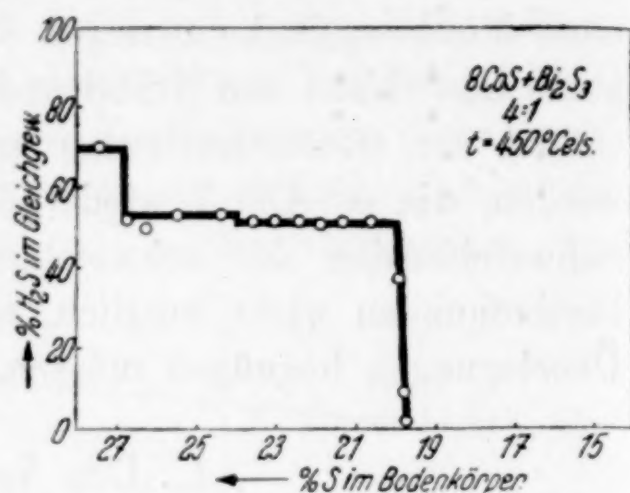


Abb. 10. Abbauiisotherme 450°
von $8 \text{ CoS} + \text{Bi}_2\text{S}_3$

Die Schmelze enthält gelöstes Wismutsulfid.

Bei der Zusammenstellung der Einzelisothermen zu einem räumlichen Gesamtisotherm erhält man als Projektion in die Zeichenebene

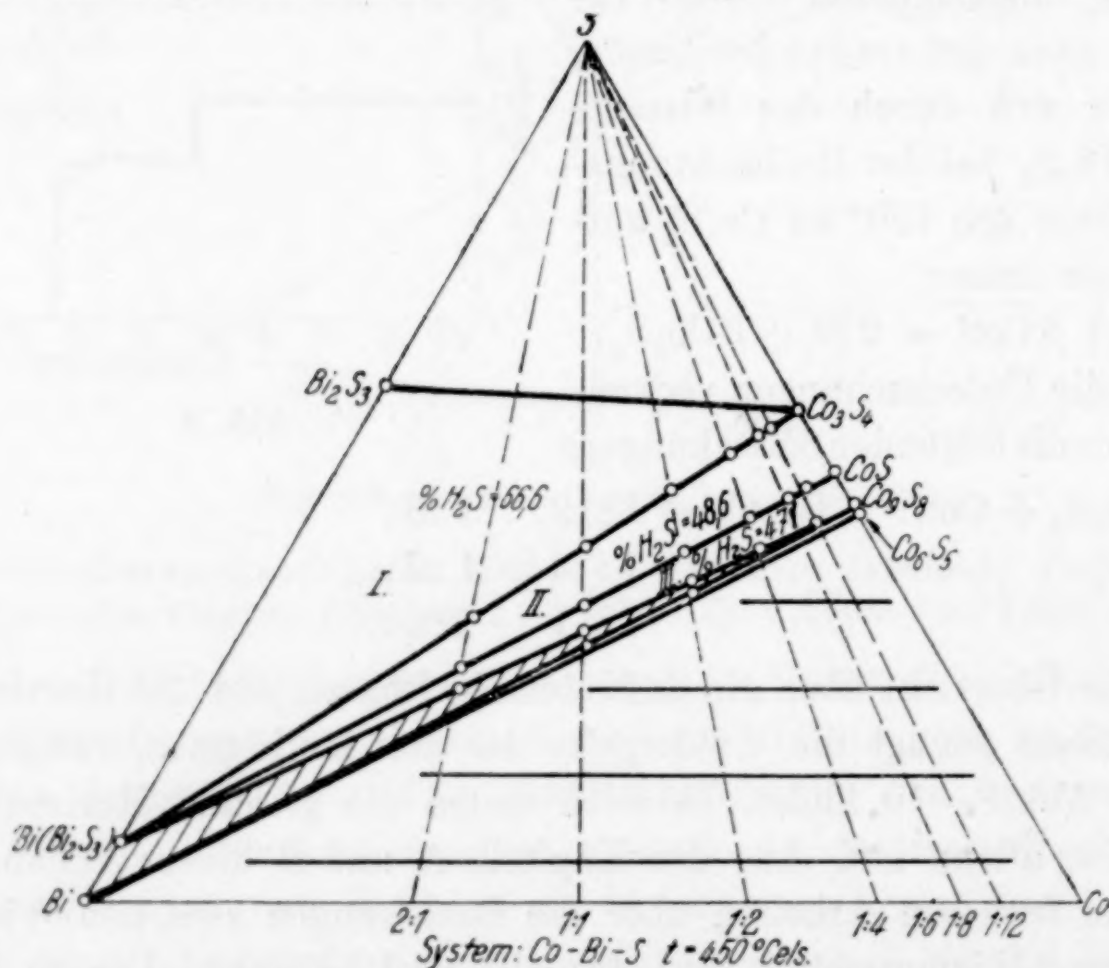


Abb. 11. Gesamtisotherme 450° des Systems Co-Bi-S. Projektion in Dreieckskoordinaten

Abb. 11. Aus ihr geht hervor, daß in dem System keine Phase auftritt, in der gleichzeitig alle drei Komponenten enthalten wären. Nur die folgenden drei univarianten Gleichgewichte wurden beobachtet:

- I. 66,6% H_2S ; Bi_2S_3 , Co_3S_4 , Bi-Schmelze, Gas.
- II. 48,6% H_2S ; CoS , Co_3S_4 , Bi-Schmelze, Gas.
- III. 47,1% H_2S ; CoS , Co_9S_8 , Bi-Schmelze, Gas.

Das System zeichnet sich also durch besondere Einfachheit aus. Auf die Aufschwefelung des CoS zu Co_3S_4 durch Bi_2S_3 wurde schon oben hingewiesen.

Verbindungsphasen von der Form CoBiS oder $\text{Co}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, deren Analoga wir bei den Systemen Ni-Sb-S , Co-Sb-S und Ni-Bi-S antrafen, haben wir nicht feststellen können. Stabile Phasen dieser Art scheint man nur beim isomorphen Eintritt von Fremdmetallen erhalten zu können. Beschrieben wird als Mineral ein Wismut enthaltender Kobaltglanz $(\text{Fe}, \text{Co})(\text{AsBi})\text{S}$ mit 18,4% Wismut. Als Mischphase, welche zu dem Ullmannit in Beziehung steht, dürfte auch das Mineral Hauchecornit $(\text{Ni}, \text{Co})_7(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{S}_8$ gehören.

D. Die Systeme NiS-CoS und NiS-FeS

Die Erze Kobaltnickelkies und Pentlandit sind isomorphe Gemische von NiS und CoS bzw. NiS und FeS . Da sie in der Metallurgie eine Rolle spielen, schien es nützlich, wenigstens einige Mischungen von Nickel- und Kobalt- bzw. von Nickel- und Eisensulfid in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen und ihre Abbauisothermen mit denen des Nickelsulfids zu vergleichen. Wir benutzten gut miteinander verriebene Gemenge von NiS und CoS , bzw. von NiS und FeS im Verhältnis 1:1 und führten die Versuche bei 600° durch.

Die Isotherme des Systems Ni-S ist bei dieser Temperatur einfach; längs der Horizontale, auf welcher man sich anfänglich bewegt, koexistieren als Phasen die Verbindung NiS und die β -Mischkristalle Ni-NiS ; die NiS -Phase verschwindet, sobald der Schwefelgehalt der Bodenphasen auf 29,6% gesunken ist. In Berührung mit NiS hat der gesättigte β -Mischkristall die Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{S}_{2,2}$.

Bei den tieferen Temperaturen treten die Phasen Ni_6S_5 und Ni_3S_2 in die Erscheinung, sie sind aber oberhalb des Umwandlungspunktes bei 550° nicht mehr zu beobachten. Die Isothermen der Sulfidgemische NiS/CoS und NiS/FeS zeigen Abb. 12 und 13. Waagerechte Stücke treten in ihnen nicht auf; univariante Gleichgewichte mit drei Bodenphasen fehlen also. Daraus ist auf Mischkristallbildung zwischen den durch Wasserstoff teilweise entschweiferten β -Mischkristallen andererseits zu schließen.

Die Isothermen enthalten Knick- und Wendepunkte. Aus ihrem Auftreten folgt, daß auf der schwefelreichen Seite zwei Bodenphasen, auf der schwefelärmeren nur eine ternäre β -Bodenphase existieren. Bei dem bivarianten Gleichgewichte bestehen nebeneinander Mischkristalle NiS/CoS bzw. NiS/FeS und ternäre β -Mischkristalle; bei den trivarianten sind nur die letzteren vorhanden. Auffallend ist die starke

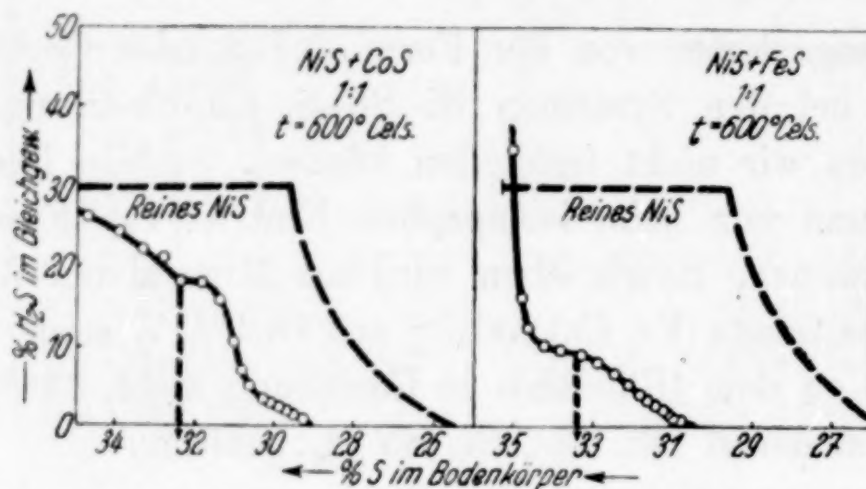


Abb. 12/13. Abbauisothermen 600° von NiS-CoS und NiS-FeS

Herabsetzung der H_2S/H_2 -Gleichgewichte durch Kobalt- und Eisensulfid gegenüber dem reinen Nickelsulfid.

Zur Orientierung reichen die durchgeführten Messungen aus.

Die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglichten uns der Reichsforschungsrat und die Deutsche Forschungsgemeinschaft, deren großzügiger Hilfe wir mit Dank gedenken.

Zusammenfassung

1. Präparative Methoden zur Herstellung definierter Kobaltsulfide Co_3S_4 und CoS werden beschrieben. Ersteres ist durch Aufschwefeln von Kobaltmetallpulver bei 400° mit Schwefelwasserstoff, letzteres durch Aufschwefeln bei 700° und Abdestillieren des elementaren Schwefels bei 750° bis 800° im Hochvakuum zu erhalten.

2. Die Gesamtisotherme des ternären Systems Co/Sb/S für 400° und Co/Bi/S für 450° wurden aufgenommen. Als Maß für die Schwefeltensionen dienten die Gleichgewichtskonzentrationsverhältnisse SH_2/H_2 .

3. Das Raummodell für die heterogenen Gleichgewichte Co/Sb/S wurde aus der Abbauisothermen von 12 verschiedenen Mischungen der Sulfide Sb_2S_3 und Co_3S_4 abgeleitet.

4. In ihm wurden vier univariante Gleichgewichte mit je 3 Bodenphasen beobachtet:

- a) bei 83⁰/₀ H₂S, Bodenphasen: Sb₂S₃, Co₃S₄ und Mischkristalle Co₁₅Sb₉S₁₇;

letztere bestehend aus 9CoSbS + 2Co₃S₄.

Umsetzung: 9Sb₂S₃ + 10Co₃S₄ + 33H₂ = 2Co₁₅Sb₉S₁₇ + 33H₂S.

- b) bei 42⁰/₀ H₂S; Bodenphasen Co₃S₄, CoS, Co₁₅Sb₉S₁₇.
 c) bei 40,5⁰/₀ H₂S; Bodenphasen CoS, Co₉S₈, Co₁₅Sb₉S₁₇.
 d) bei 38,6⁰/₀ H₂S; Bodenphasen Sb₂S₃, Sb, CoSbS.

5. Außer den beobachteten univarianten Gleichgewichten sind in dem schwefelarmen Gebiete wahrscheinlich noch weitere vorhanden, welche sich wegen der Kleinheit der H₂S-Konzentrationen in der Gleichgewichtsatmosphäre der direkten Beobachtung entziehen. An ihnen sind die metallischen Phasen Sb und Sb₂Co und Mischkristalle des antimonhaltigen Kobalts sowie Mischkristalle der Verbindungen CoSbS mit CoS beteiligt. Bei den letzteren scheint eine Mischungslücke vorhanden zu sein.

6. Die Gesamtisotherme Co/Bi/S wurde aus sechs Abbauisothermen von Bi₂S₃/CoS-Mischungen bei 450⁰ abgeleitet.

Drei-Komponentenphasen treten nicht in die Erscheinung. An univarianten Gleichgewichten wurden allein die folgenden festgestellt:

- a) 66,6⁰/₀ H₂S; Bodenphasen Bi₂S₃, Co₃S₄, Bi-Schmelze, Gas.
 b) 48,6⁰/₀ H₂S; Bodenphasen CoS, Co₃S₄, Bi-Schmelze, Gas.
 c) 47,1⁰/₀ H₂S; Bodenphasen CoS, Co₉S₈, Bi-Schmelze, Gas.

7. Nickelsulfid NiS bildet sowohl mit CoS als auch mit FeS Mischkristalle, deren Schwefeltensionen niedriger liegen als die des reinen Nickelsulfids. Auch β -Mischkristalle mit Schwefelgehalten unter 29,6⁰/₀ sind vorhanden; das Verschwinden der normalen Sulfidmischkristalle macht sich durch eine Richtungsänderung im Verlauf der Abbaukurve bemerkbar.

Marburg-Lahn, Staatl. Forschungsinstitut für Metallchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1941.

Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. IV¹⁾

Beiträge zur Chemie des Silbers

VON RUDOLF SCHENCK, A. BATHE, H. KEUTH und S. SÜSS

Mit 7 Abbildungen im Text

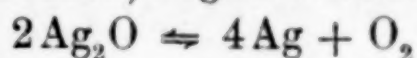
In einer Reihe früherer Abhandlungen aus dem Chemischen Institute der Universität Münster ist von RUDOLF SCHENCK und seinen Mitarbeitern gezeigt worden, unter welchen Bedingungen sich bei Metallen die Reaktionstendenz und, mit ihr zusammenhängend, die Lage der chemischen Gleichgewichte unter einer Gasatmosphäre verändern läßt. Die Gegenwart von festen Stoffen, welche man als indifferent anzusehen sich gewöhnt hat, läßt je nach Umständen edle Metalle unedel, unedlere Metalle reaktionsträger und edler werden. Wenn in der Gasatmosphäre eine Komponente enthalten ist, welche mit dem Metall eine Verbindung einzugehen vermag, so wird die Neigung zur Bildung dieser herabgesetzt, falls die Reaktion in Gegenwart eines edleren Metalles sich abspielen kann, welches mit dem reaktionsfähigen Schmelzen, Mischkristallegierungen oder intermetallische Verbindungen zu bilden vermag. Sie wird aber vergrößert, wenn ein nichtmetallischer Stoff zugegen ist, welcher mit dem Reaktionsprodukte von Metall und Atmosphärenbestandteil Mischkristalle, Adsorpte oder chemische Verbindungen bildet. Diese Erscheinungen und Verschiebungen der Affinitätsverhältnisse lassen sich aus der Veränderung der Gasatmosphäre, ihren Druck- und Konzentrationsverhältnissen bei einer günstig gelegenen konstanten Temperatur verfolgen. Das Ansteigen der genannten Größen und der Gleichgewichtskonstanten zeigt eine Minderung der Affinität, eine Auflockerung des erwarteten Reaktionsproduktes an, das Sinken

¹⁾ Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze, I: R. SCHENCK u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929), 39—57; Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze, II: R. SCHENCK, F. KURZEN und H. WESSELKOCK, Z. anorg. allg. Chem. 206 (1932), 273—288; Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze, III: R. SCHENCK u. F. KURZEN, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 97—106.

dagegen die Vergrößerung der Bindungsneigung, die Verfestigung des gebildeten Stoffes in einer festen Phase.

Die Prinzipien dieser Verschiebungen sind sehr einfache und es würden nicht lohnen, das bisher schon beigebrachte Beobachtungsmaterial zu vermehren, wenn nicht die anorganische Chemie und unter Umständen die praktische Metallurgie ein Interesse an den Dingen hätte.

Es gilt das insbesondere für die Reaktion des metallischen Silbers gegenüber dem Sauerstoff. Bekanntlich ist das Silber ein recht edles Metall; sein Oxyd ist aus ihm durch direkte Sauerstoffeinwirkung unterhalb des Schmelzpunktes nur zu erhalten, wenn man sehr hohe Sauerstoffdrucke aufwendet. Nach den alten Beobachtungen von LE CHATELIER¹⁾ liegt die Reaktionstension des Systems

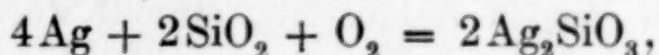


sehr hoch; bei den LEWIS'schen²⁾ Bestimmungen wurden die folgenden Daten gefunden:

Temperatur	302°	325°	445°
Druck in Atm. . . .	20,5	32	207

Anders werden die Verhältnisse oberhalb des Schmelzp. 962°. Das geschmolzene Metall vermag Silberoxyd zu lösen; die Konzentration des Oxydes in der Schmelze ist von der Höhe des Sauerstoffpartialdruckes in der Atmosphäre abhängig und es vermag die Schmelze selbst aus der atmosphärischen Luft mit ihrem relativ geringen Partialdrucke von 150 mm meßbare Mengen von Sauerstoff zu absorbieren, welche unter Spratzen entweichen, wenn man unter den Schmelzpunkt abkühlt, weil feste Silberkristalle mit der Ag_2O -Phase unverträglich sind. Das sind altbekannte Erscheinungen.

Auffallend leicht aber ist das Silbermetall auch unterhalb seines Schmelzpunktes zu „verschlacken“. Auf diese Tatsache stieß G. BRINKMANN³⁾, als er feinverteiltes Silber bei Feinmessungen in Aloska-Schiffchen in Luft oder Sauerstoff auf 910° erhitzte. Eingehende Untersuchungen über die Silberverschlackung wurden von E. KOHLMAYER angestellt. In diesen Fällen ist es die Kieselsäure der keramischen Massen, welche das Metall in der Richtung



also unter Silikatbildung reagieren läßt. Das Siliciumdioxyd ist aber nicht das einzige Fremdoxyd, dessen Anwesenheit die Oxydation

¹⁾ H. LE CHATELIER, Bull. Soc. chim. (2) 48 (1887), 342.

²⁾ G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. 55 (1906), 449; vgl. auch W. STAHL, Mat. 4 (1907), 682.

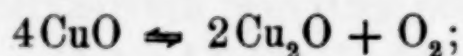
³⁾ G. BRINKMANN, Dissertation Münster 1928, S. 41.

des Silbers begünstigt. Es gibt eine Reihe von Sesquioxyden, welche ebenso wirken.

Es ist bekannt, daß das dem Silberoxyd Ag_2O analöge Kupfer(I)-oxyd Cu_2O mit Eisen(III)-oxyd Fe_2O_3 , mit Mangan(III)-oxyd Mn_2O_3 und Chrom(III)-oxyd Cr_2O_3 sehr feste Verbindungen $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{O}_4$ bildet. Das gleiche ist beim Rhodium(III)-oxyd Rh_2O_3 der Fall. Die Gleichgewichtsverschiebungen der Reaktionen

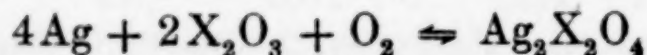


wurde von R. SCHENCK und FR. KURZEN¹⁾ eingehend untersucht; Eisenoxyd, Manganoxyd und vor allem Chromoxyd ergaben starke Erhöhungen der Sauerstofftension gegenüber der Umsetzung

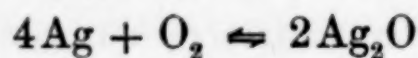


bei Aluminiumoxyd war die Wirkung am schwächsten.

Es war vorauszusehen, daß man bei der Überführung des metallischen Silbers in die analogen Silberverbindungen, bei den Gleichgewichten



Sauerstofftensionen, die verglichen mit denen des Systems



klein sind, beobachten würde. Das hat sich in der Tat gezeigt.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich auf das Verhalten feinpulvrigen Silbers bei der Oxydation mit Sauerstoffgas in inniger Berührung mit den Sesquioxyden Mn_2O_3 , Rh_2O_3 und Cr_2O_3 ; auch Fe_2O_3 , Al_2O_3 und V_2O_3 wurden einbezogen.

Die Absorption des Gases ist bei Gegenwart von Mangan(III)-, Rhodium(III)-, Chrom(III)- und Vanadium(III)-oxyd sehr lebhaft und innerhalb eines weiten Temperaturgebietes (400—800°) so vollständig, daß die sich einstellenden Sauerstofftensionen an der Grenze der genauen Beobachtbarkeit liegen.

Die Menge des aufgenommenen Gases gestattet die Zusammensetzung des Endproduktes zu bestimmen. Ihre Messung wurde auf zwei verschiedenen Wegen festgestellt, einmal durch die Gewichtszunahme der Mischung beim Überleiten von trockener Luft oder trockenem Sauerstoff, oder durch Aufsuchen des Reaktionsendpunktes beim isothermen Aufbau, d. h. der Absorptionsgrenze auf volumetrischem Wege.

¹⁾ R. SCHENCK u. F. KURZEN, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 97.

Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen überein. Bei Eisenoxyd Fe_2O_3 und Al_2O_3 kann weder eine Gewichtszunahme noch eine Absorption beobachtet werden. Die Gründe sind später zu erörtern.

Gravimetrische Bestimmungen

Als Einsatz an Sesquioxyd, und zwar $\frac{1}{2} \text{X}_2\text{O}_3$ wählten wir als bequemen Wert ein Hundertstel Mol; die Silbermenge wechselte, um die Wirkung von Unter- und von Überschüssen kennenzulernen.

Beim Studium der Manganreaktionen gingen wir nicht von Mangan(III)-oxydpräparaten aus, sondern von dem gut definierten Mangan(II)-oxyd, welches wir uns durch Erhitzen von Mangan(II)-carbonat oder gefälltem Mangan(III)-oxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrome herstellten. Auch die Zersetzungsprodukte vom Silberpermanganat, welche man nach der Sauerstoffabspaltung mit Wasserstoff behandelt, sind für die Herstellung von Silber-Mangan(II)-oxydmischungen geeignet. In ihnen ist das stöchiometrische Verhältnis $\text{Ag}:\text{MnO}$ genau 1:1.

Zunächst wurde die Oxydation des Mangan(II)-oxyds für sich im Sauerstoffstrome durchgeführt. Sie diente als Vergleich für die Untersuchungsergebnisse der Silber-MnO-Mischungen.

Bei 700° nahmen 0,7034 g MnO (Molgew. des MnO 70,93) 0,0635 g Sauerstoff auf; für die Bildung der verschiedenen höheren Manganoxyde würden sich die folgenden theoretischen Werte ergeben

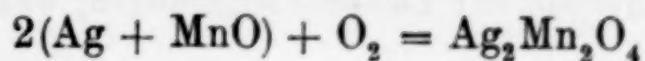
für	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_2
	0,0533 g	0,0800 g	0,1600 g O_2 .

Demnach bildet sich bei der Versuchstemperatur ein Gemenge von Mn_2O_3 mit dem sauerstoffärmeren Mn_3O_4 ; bei niedrigeren Temperaturen wird das Mn_2O_3 begünstigt, bei höheren gelangt man zum reinen Mn_3O_4 .

Die Mischungen von metallischem Silber mit Mangan(II)-oxyd liefern höhere Werte; untersucht wurden solche, bei denen das Verhältnis $\text{MnO}:\text{Ag}$ gleich 1:1, und solche, bei denen es größer oder kleiner ist. Versuchstemperatur war 500° .

Verhältnis: 1 MnO : 1 Ag; 0,7093 g MnO + 1,0783 g Ag,
Aufnahme 0,1452 g O_2 ;
1 MnO : 1,5 Ag; 0,7110 g MnO + 1,6190 g Ag,
Aufnahme 0,1526 g O_2 .

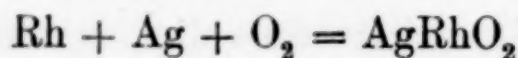
Der Wert ist also beträchtlich höher als bei Abwesenheit von Silber; demnach wird das Silber selbst mitoxidiert. Für die Reaktion



würde der Wert für die Sauerstoffaufnahme 0,1600 g betragen müssen. Der gefundene Wert bleibt nur wenig hinter dem theoretischen zurück. Danach ist die Bildung eines Silbermanganites $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ anzunehmen.

Die volumetrischen Analysen zeigen, daß bei einem Unterschuß von Silber die Sauerstoffaufnahme mit der Silbermenge abnimmt. Es wird also kein Mangan(IV)-oxyd gebildet; in diesem Falle müßte die aufgenommene Sauerstoffmenge von der Menge des anwesenden Silbers unabhängig sein und stets 0,1600 g betragen.

Von besonderem Interesse ist die gemeinsame Oxydation von Silber und Rhodium; sie führt zum Silberrhodinit $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$. 1,0301 g Rhodium + 1,1874 g Silber (Molverhältnis: 1 Rh:1,1 Ag) nehmen bei 700° 0,3021 g Sauerstoff auf; der theoretische Wert für die Umsetzung

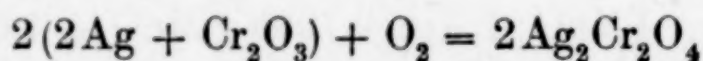


würde 0,3200 g sein, die Bildung von Rh_2O_3 bei Nichtbeteiligung von Silber nur 0,2400 Sauerstoff erfordern. Trotz des kleinen Sauerstoffdefizits, welches durch eine geringe Flüchtigkeit des Silberoxydes und nicht vollkommene Homogenität des pulvrigen Gemisches verursacht sein kann, scheint uns die Bildung des Rhodinites gesichert.

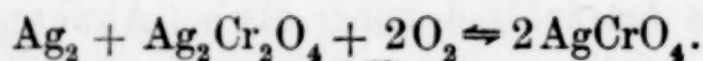
Wir haben hier den sehr interessanten Fall, daß ein Edelmetall, das Silber, durch die Anwesenheit eines anderen Edelmetalles, des Rhodiums, unedel wird, oder besser, daß ihre Gemeinschaft beide unedel macht. In Abwesenheit von Sauerstoff wirken sie aufeinander nicht ein, sie bilden weder Mischkristalle, noch intermetallische Verbindungen¹⁾.

Gleichgewichtsmessungen

Der größten Mannigfaltigkeit der Reaktionen begegneten wir bei den Gemischen von Silber und Chromoxyd, zu deren Verständnis die Aufnahme der vollständigen Gleichgewichtsisotherme erforderlich war. Die Einwirkung von Sauerstoff beginnt auch hier mit dem Ablauf der Reaktion



der Bildung des sehr festen Silberchromites; ist aber ein Überschuß von Silber vorhanden, so tritt eine Weiteroxydation unter Silberchromatbildung ein

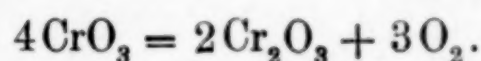


¹⁾ M. HANSEN, Aufbau der Zweistofflegierungen, Julius Springer, Berlin 1936, S. 52.

Diese Umsetzung ist durch gut meßbare Gleichgewichtslagen charakterisiert. Sie unterbleibt aber, wenn neben dem Silberchromit Chrom(III)-oxyd im Überschuß vorhanden ist. Silberchromat wird, wie wir fanden, durch Chrom(III)-oxyd zersetzt. Diese Reaktion wird verständlich, wenn man bedenkt, daß sowohl CrO_3 als auch Cr_2O_3 Säureanhydride sind, deren Affinität zum Silberoxyd natürlich verschieden groß ist. Ist die des Chrom(III)-oxydes die größere,¹⁾ so muß dieses das Chrom(VI)-oxyd aus seinen Verbindungen verdrängen:

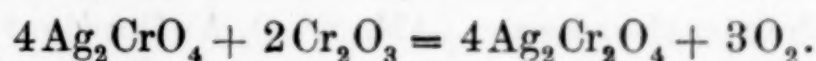


das höhere Oxyd aber zerfällt bei hohen Temperaturen nach der Gleichung



Wenn dem so ist, ist das Silberchromit in Gegenwart von Chrom(III)-oxyd nicht weiter oxydierbar. Nur bei Anwesenheit überschüssigen metallischen Silbers kann sich Silberchromat bilden.

Aus den Gleichgewichtsisothermen ergibt sich die Richtigkeit unserer Auffassung. Sie führt zu einer interessanten Konsequenz: Mischungen von Silberchromat und Chrom(III)-oxyd vermögen schon bei mäßigen Temperaturen kräftig Sauerstoff zu entwickeln



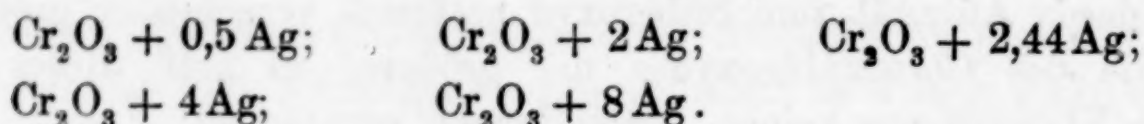
Diese Tatsachen lassen sich auf gravimetrischem Wege durch Oxydation von Mischungen aus Silberpulver und Chrom(III)-oxyd, das man sich aus Ammoniumchromat durch vorsichtiges Erhitzen hergestellt und im Anschluß daran im Wasserstoffstrom von Resten des höheren Oxydes befreit hat, und auch durch die Abbauten feststellen.

Eine noch klarere Übersicht aber ergibt sich aus der Beobachtung der auftretenden Gleichgewichtsercheinungen, welche wir durch die Aufnahme von Aufbau und Abbauisothermen für verschiedene Mischungsverhältnisse zwischen Silber und Chrom(III)-oxyd verfolgt haben. Aus ihnen ließ sich die Gesamtisotherme für die Koexistenzbedingungen der Phasen Ag , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, Ag_2CrO_4 und Cr_2O_3 konstruieren. Als sehr geeignete Beobachtungstemperatur erwies sich 500° . Es wurde aber auch die Abhängigkeit der Gleichgewichtslagen von der Temperatur bestimmt. Die Meßtechnik war die gleiche wie in den Arbeiten von R. SCHENCK und FR. KURZEN¹⁾ und von R. SCHENCK und H. KEUTH²⁾, so daß auf ihre Beschreibung

¹⁾ R. SCHENCK u. F. KURZEN, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 97.

²⁾ R. SCHENCK u. H. KEUTH, Z. Elektrochem. ang. physik. Chem. **46** (1940), 298.

nicht wieder eingegangen zu werden braucht. Benutzt wurde das Aufbauverfahren, die schrittweise Oxydation von Silber-Chromoxyd-Gemischen verschiedener Zusammensetzung unter gleichzeitiger Ermittlung der Gleichgewichtslagen. Durchgemessen wurden die Gemische



Die Isothermen der Aufbauten geben die Abb. 1 und 2 wieder. Aus ihnen geht hervor, daß zwei charakteristische Horizontale

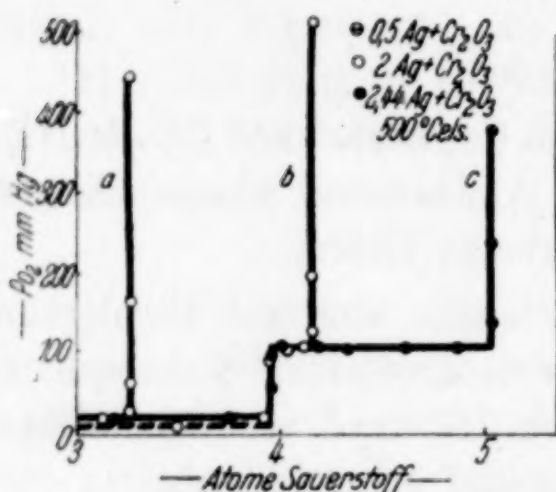


Abb. 1. O_2 -Aufbauisothermen für 500° von a) $0,5 \text{ Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, b) $2 \text{ Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

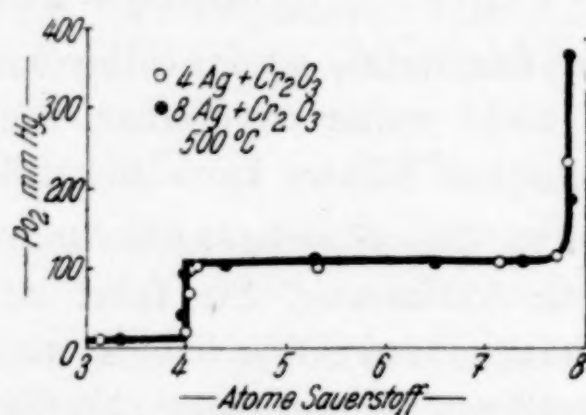


Abb. 2. O_2 -Aufbauisothermen für 500° von $4 \text{ Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $8 \text{ Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

auftreten, univarianten Gleichgewichten mit drei Bodenphasen entsprechend. Die niedere mit einer Tension von ungefähr

10 mm zu dem Phasentriplett Ag , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, Cr_2O_3 , die zweite mit

105 mm zu dem Phasentriplett Ag , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, Ag_2CrO_4 .

Über die Nichtverträglichkeit von Ag_2CrO_4 und Cr_2O_3 und ihre Gründe sprachen wir bereits oben: der Phase $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dem Silberdichromat, sind wir nirgends begegnet. Offenbar ist sie weniger beständig als das neutrale Chromat.

Allem Anschein nach enthält die Silberchromitphase einen kleinen Überschuß von Cr_2O_3 in fester Lösung, worauf insbesondere die gravimetrischen Bestimmungen hindeuten.

Die Temperaturabhängigkeit des niederen Gleichgewichtes ist sehr gering, was auf eine große Bindungsfestigkeit zwischen Chrom(III)-oxyd und Silberoxyd hindeutet. Sie hat sich nicht genau bestimmen lassen.

Die Abhängigkeit der höheren Lage für das System Ag, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, O_2 dagegen war gut meßbar. Sie geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

Temp. in $^\circ\text{C}$	440	470	500	534	579	636
p_{O_2} mm Hg	45	69,3	106,4	170,2	300,0	555,3

Die graphische Darstellung mit den Koordinaten $\log p$ und $1/T$ gibt Abb. 3.

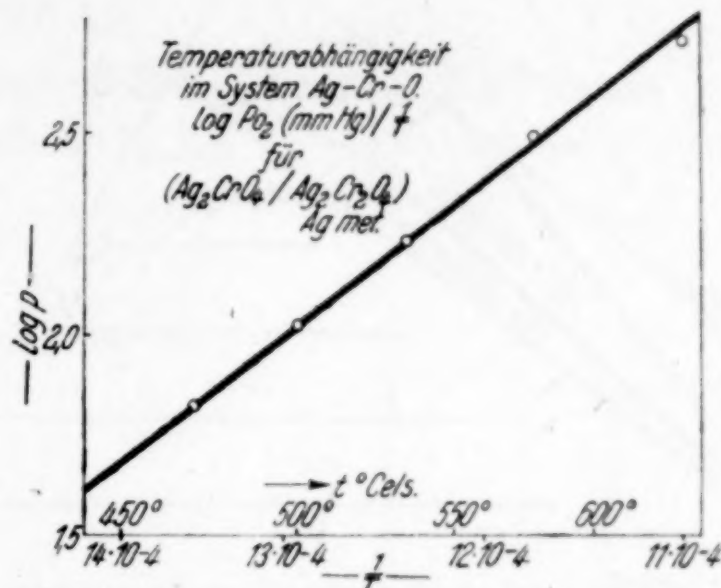
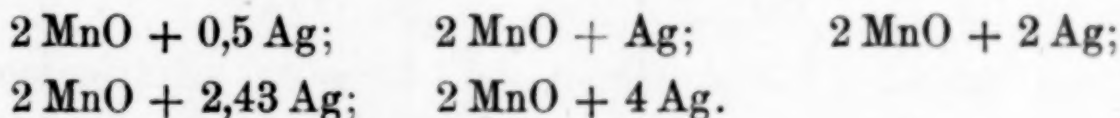


Abb. 3. Abhängigkeit der Sauerstofftensionen des Systems $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{O}_2$ von der Temperatur; Ordinate $\log p$, Abszisse $\frac{1}{T}$

Die Gesamtisotherme in Dreieckskoordinaten sehen wir in Abb. 4.

Einfacher liegen die Verhältnisse in dem System Ag, Mn, O, von dem die Isotherme für folgende Mischungen aufgenommen wurden:



Beobachtungstemperatur war 600° .

Aus den Abb. 5 und 6 geht hervor, daß die Oxydation des Silbers erst einsetzt, wenn das gesamte MnO in Mn_3O_4 überführt ist. Die beobachtete Lage eines univarianten Gleichgewichtes (Horizontale) bei der Tension von ungefähr 20—25 mm dürfte zu dem Triplet der Bodenphasen Mn_3O_4 , $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ u. Ag gehören. Bei großem Silberüberschuß ist die Waagerechte sehr gut ausgebildet. Nach dem Verbrauch des Metalles setzt ein bivariantes Gleichgewicht mit den zwei Bodenphasen $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ und Mn_2O_3 ein, von denen die letztere noch weiter Sauerstoff aufzunehmen vermag, wobei allerdings die Mangan(IV)-oxydgrenze MnO_2 nicht erreicht wurde. Die Isothermen für $2 \text{MnO} + 2,43 \text{Ag}$ und $2 \text{MnO} + 4 \text{Ag}$ decken sich vollkommen;

ein weiterer Silberüberschuß zeigt keinen Einfluß mehr. Das Silbermanganit läßt sich nicht weiter aufoxydieren.

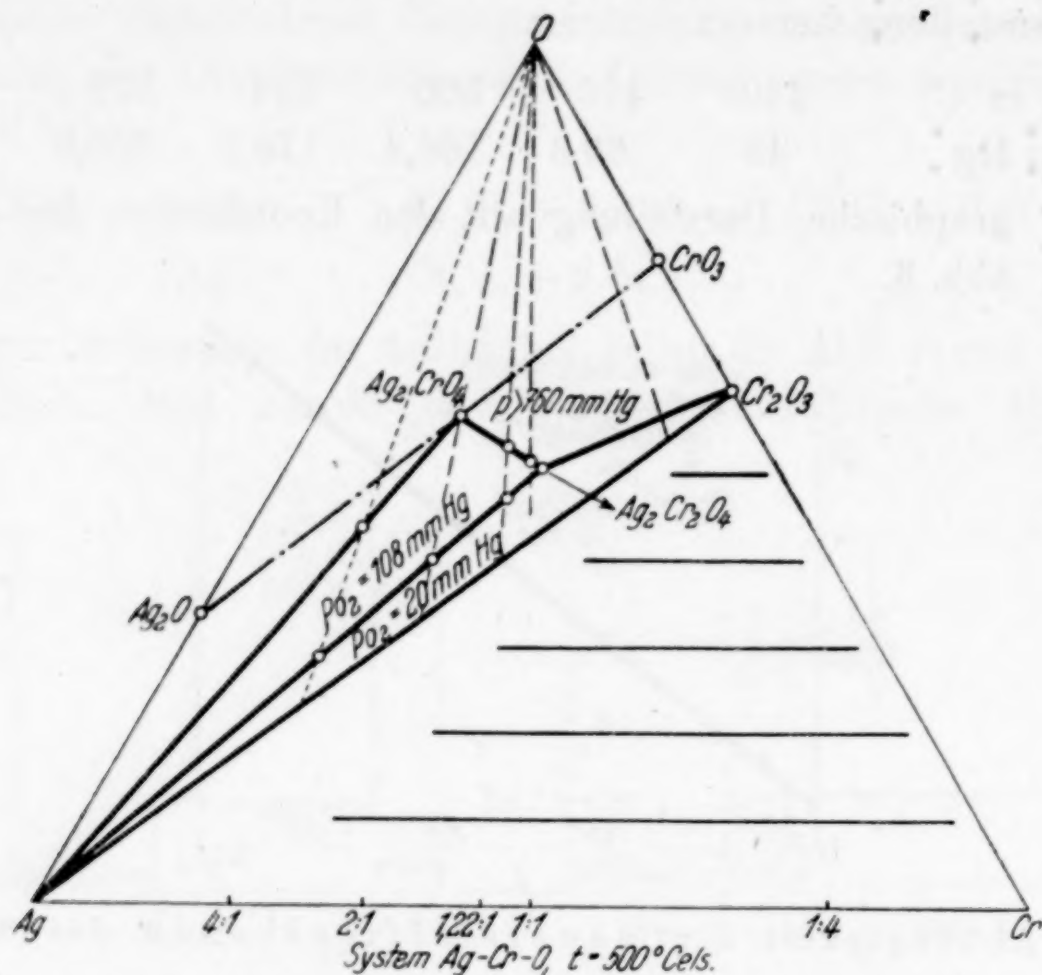


Abb. 4. Projektion der Gesamtisotherme 500° des Systems Ag/Cr/O

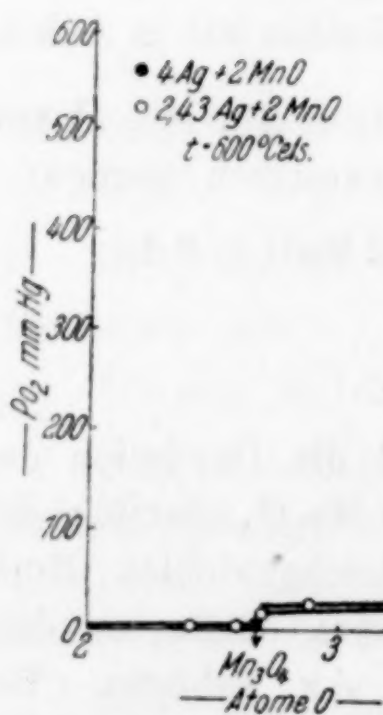


Abb. 5

Abb. 5. O₂-Aufbauisotherme 600° von Mischungen $x \text{ Ag} + y \text{ MnO}$

Abb. 6. O₂-Aufbauisothermen 600° von Mischungen $x \text{ Ag} + y \text{ MnO}$ mit Ag-Überschuß

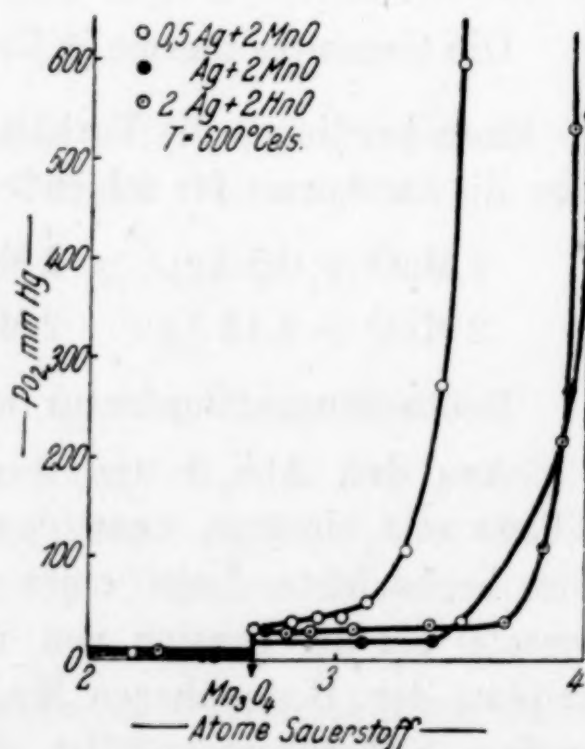
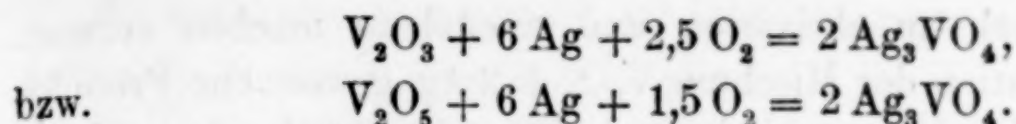


Abb. 6

Mischungen von Silber und Vanadium(III)-oxyd werden durch Sauerstoff in Silbervanadinat verwandelt



Eine Zwischenverbindung $\text{Ag}_2\text{V}_2\text{O}_4$, das Vanadinit, konnte nicht beobachtet werden. Dagegen ist nicht ausgeschlossen, daß ein Metavanadinat AgVO_3 existiert.

Bei dem Studium der Aufbauisothermen bei 500° für die Mischungen

$\text{V}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{Ag}$; $\text{V}_2\text{O}_3 + 2 \text{Ag}$; $\text{V}_2\text{O}_3 + 4 \text{Ag}$,
welche durch eine weitere, $\text{V}_2\text{O}_3 + 8 \text{Ag}$, hätten ergänzt werden sollen, findet sich dicht bei dem Gehalte von 6 Atomen Sauerstoff

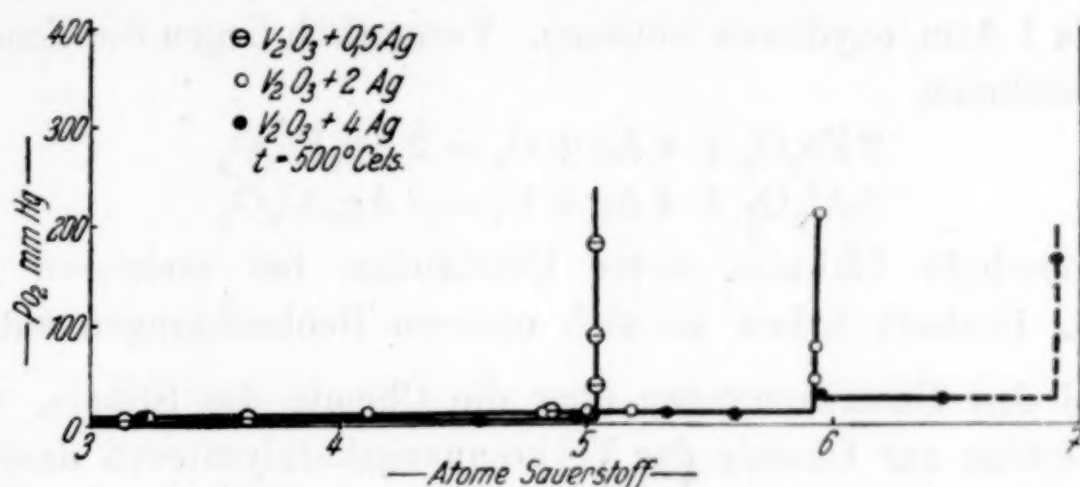
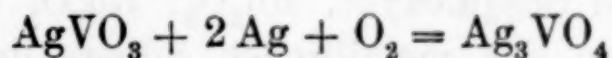
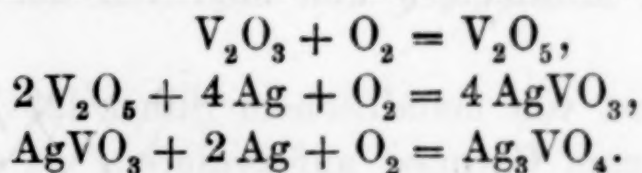


Abb. 7. O_2 -Aufbauisothermen 500° von Mischungen $x \text{V}_2\text{O}_3 + y \text{Ag}$

im Bodenkörper (2AgVO_3), nach der Aufnahme von drei Sauerstoffatomen also, ein kleiner Sprung der Tension bei 500° von 10 mm auf 25 mm. Diesen könnte man mit dem Einsetzen der Reaktion



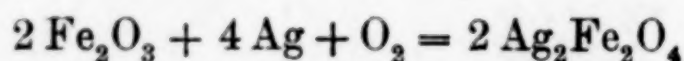
in Zusammenhang bringen. (Vgl. hierzu Abb. 7.) Leider sind die Differenzen zwischen den Tensionen vor und nach den Phasensprüngen sehr klein. Möglicherweise sind aber bei höheren Temperaturen günstigere Verhältnisse anzutreffen. Der ganze Aufbau aus Vanadium(III)-oxyd und Silbermetall könnte sich in 3 Etappen vollziehen



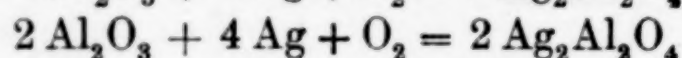
Beim Eintritt ruhiger Verhältnisse sollen die Versuchslücken ausgefüllt werden. Jedenfalls ist es von Interesse, daß Aussicht besteht, durch das Studium der Oxydationsgleichgewichte so subtile Fragen, wie die Übergänge von Meta- zu Orthoverbindungen, aufzuklären. Unter allen Umständen sind sowohl das Meta- wie auch das Ortho-Silbervanadinat sehr feste Verbindungen, deren Bildung das metal-

liche Silber stark zu aktivieren und unedel zu machen vermag. Das durch Oxydation der Mischung $V_2O_3 + 2 Ag$ gewonnene Produkt, möglicherweise die Metaverbindung $AgVO_3$, ist durch eine schöne weinrote Farbe ausgezeichnet.

Bei Mischungen von Silber mit Eisenoxyd Fe_2O_3 und Aluminiumoxyd Al_2O_3 zeigte sich keine Sauerstoffabsorption. Anzunehmen ist, daß auch diese Sesquioxyde das Silber aktivieren, daß aber die entstehenden Verbindungen viel weniger fest sind als das Manganit, das Rhodinit, das Chromit und die Vanadinate des Silbers. Sie würden sich unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nur dann beobachten lassen, wenn wir mit Sauerstoffdrucken von mehr als 1 Atm. oxydieren könnten. Vermutlich liegen die Tensionen der Reaktionen



und



stark oberhalb 760 mm, unter Umständen bei mehreren Atmosphären. Deshalb haben sie sich unseren Beobachtungen entzogen.

Bei den Untersuchungen über die Chemie des Silbers, welche einen Beitrag zur Chemie der Verbrennungskatalysatoren darstellen, erfreuten wir uns der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der unseren Dank auszusprechen wir nicht verfehlen möchten.

Zusammenfassung

1. Verschiedene Sesquioxyde, Mn_2O_3 , Rh_2O_3 und Cr_2O_3 begünstigen die Oxydation des metallischen Silbers durch Sauerstoffgas auch bei höheren Temperaturen.

2. Der Grund liegt in der Bildung der sehr festen Verbindungen $Ag_2Mn_2O_4$; $Ag_2Rh_2O_4$ und $Ag_2Cr_2O_4$.

3. Die Sauerstofftensionen für die Bildung dieser Verbindungen liegen bei wenigen Millimetern und sind von der Temperatur nur wenig abhängig.

4. In Gegenwart von metallischem Silber läßt sich das Silberchromit reversibel zum Chromat aufoxydieren.

5. Silberchromat ist neben Chrom(III)-oxyd nicht beständig; es geht in Chromit unter Sauerstoffabspaltung über.

6. Die Gleichgewichtsisotherme des Systems $Ag_{met.}/Cr_2O_3/O_2$ wurde für 500° aufgenommen.

7. Bestimmt wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtstension über den Bodenphasen $Ag/Ag_2Cr_2O_4/Ag_2CrO_4$ von der Temperatur.

8. Auch die Isotherme 600° des unvarianten Gleichgewichtes $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ wurde studiert.

9. Die Aktivierung des Silbers durch die Vanadiumoxyde geschieht durch das höhere Oxyd V_2O_5 ; die Messungen bedürfen der Ergänzung. Voraussichtlich lassen sich die Bedingungen für den Übergang des Meta- in das Orthovanadinat durch Messungen der Sauerstofftensionen bei höheren Temperaturen ermitteln.

Marburg-Lahn, Staatliches Forschungsinstitut für Metallchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1941.

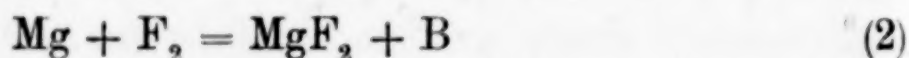
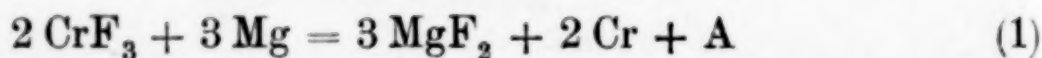
Die Bildungswärmen von CrF_3 , CrF_4 , CrCl_3 , MgF_2

Von H. v. WARTENBERG

Mit 1 Abbildung im Text

CrF_3

§ 1. Die Bildungswärme der Chromverbindungen, besonders der einfachen, sind noch sehr mangelhaft bekannt, was mit ihrer großen chemischen Indifferenz zusammenhängt, die auch bei dieser Arbeit ein für jede Verbindung verschiedenes Verfahren erforderte. Für CrF_3 liegen nur Messungen des Reduktionsgleichgewichtes von JELLINEK und RUDAT¹⁾ vor, aus denen sich für CrF_3 eine Bildungswärme von 231 kcal bei 800° berechnen läßt. Eine vielleicht allgemeiner kalorimetrisch verwendbare Methode ist die thermitartige Reduktion mit Mg-Pulver. Man hat dann z. B. für CrF_3 die beiden Reaktionen zu messen:



Mg ist erfahrungsgemäß stets recht rein (Verunreinigung < 0,1%) und wirkt durch seine leichte Verdampfbarkeit im Pulvergemisch durchdringend und vollständig. Die Zündung erfordert nur eine überraschend kleine Energie. Das entstehende Metall darf natürlich nicht mit dem Mg Verbindungen bilden.

§ 2. Über Verbindungen von Cr und Mg ist nichts bekannt²⁾. Da Fe und Co sich nicht mit Cr verbinden, wohl aber Ni, lassen sich keine Analogieschlüsse machen. Zur Prüfung wurde deshalb in einem eisernen „Reagenzglas“, das in einem Quarzrohr stand, Mg an einem an einem Eisendraht aufgehängten Röhrchen von

¹⁾ K. JELLINEK u. A. RUDAT, Z. anorg. Chem. 171 (1928), 261.

²⁾ Vgl. M. HANSEN, Zweistofflegierungen. Berlin, 1936.

Elektrolytchrom, das ich der Güte von Herrn Ing. KRUPPA verdanke, im Hochvakuum vorbeidestilliert. Der Teil des Rohres, in dem das Cr hing, wurde auf 1100° erhitzt, während der Boden desselben nur ungefähr 700° warm war. Das Cr änderte sein Gewicht nicht um $\frac{1}{10}$ mg, so daß keine Verbindungen zwischen Cr und Mg bei gewöhnlichem Druck bestehen.

§ 3. **CrF_3 .** Nach POULENC¹⁾ kann man CrF_3 herstellen durch Umsatz von CrCl_3 oder Cr_2O_3 mit HF-Gas im Pt-Rohr. Diese Angabe ist für CrCl_3 zu bestätigen, indem sich schon unter Rotglut gelbes, bei 1100° schön moosgrünes CrF_3 bildet unter Abdestillieren von etwas AlF_3 von asbestartigem Aussehen. Dieses Präparat enthielt 48,0% Cr (ber. 47,7). CrF_3 und AlF_3 zeigen nach der Aufnahme der Debye-Diagramme, welche Herr LAVES, Göttingen so freundlich war, zu machen, dasselbe Diagramm mit praktisch denselben Gitterkonstanten. Die Struktur von CrF_3 war bisher nicht bekannt. — Cr_2O_3 oder ein $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Hydrat dagegen verliert im HF-Strom zwar bei $300\text{--}400^\circ$ Wasser, aber der Umsatz ist auch bei 1150° (Beginn der CrF_3 -Sublimation) nicht vollständig. Es entsteht vielmehr in HF-Gas, das einer Bombe mit in der Kälte mit F_2 behandelten und dadurch sicher H_2O -frei gemachten flüssigem HF²⁾ entnommen war, nur ein Präparat mit 60% Cr und 19% F, das also einem basischen Fluorid CrOF (ber. 59,9% Cr und 21% F) nahekommt, ein dunkelolivengrünes, wegen großer Feinkörnigkeit das Licht nicht polarisierendes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,20. Seine Zusammensetzung ändert sich nicht beim Erhitzen im HF-Gas von $850\text{--}1150^\circ$. Da HF unter allen Umständen, durch seinen Überschuß schon bloß nach dem Massenwirkungsgesetz, H_2O verdrängen sollte, ist also eine besondere, reaktionsträge Verbindung CrOF anzunehmen. Im Debye-Diagramm sind dagegen bei Vergleichsaufnahmen die Linien des Cr_2O_3 und CrF_3 zu erkennen. Anscheinend zerfällt das bei höherer Temperatur beständige CrOF beim Abkühlen.

§ 4. **Reduktion von CrF_3 mit Mg.** Das benutzte Mg-Pulver enthielt nach einer Analyse³⁾ von 5 g 0,3 ‰ Si und 0,8 ‰ Fe, konnte also als rein betrachtet werden. Um ein explosionsartiges

¹⁾ M. C. POULENC, Ann. chim. Phys. (7) 2 (1894), 5.

²⁾ Patent der I. G. Farbenindustrie-A.-G. Leverkusen.

³⁾ Analyse nach E. MERCK, Untersuchungsmethoden für die wichtigsten Nichteisenmetalle (Darmstadt 1939), S. 155.

Herumschleudern der Masse zu verhindern, mußte das mit Äther entfettete Pulver einige Stunden bei 400° bei 10^{-2} mm Hg entgast werden und die thermochemische Reaktion in einem abgeschlossenen Raum vorgenommen werden. In die hartgelötete, dickwandige Messinghülse konnte ein kleiner Al-Becher (Rohrstück mit lose eingeschlagener Al-Scheibe als Boden) gestellt werden, der innerlich mit einer etwa 1–2 mm dicken Masse von MgF_2 mit etwas dünnen Stärkekleister ausgeschmiert, getrocknet und bis zur Verkohlung der Stärke geglüht war. In diesen wurde quantitativ die abgewogene CrF_3 -Menge mit einem Überschuß von Mg-Pulver (etwa 0,7 g CrF_3

+ 0,4 g Mg) geschüttet und gut gemischt. Der Verschuß bestand aus einem leicht einschiebbaren Messingstöpsel mit zwei mit Bakelit eingeklebten Porzellanröhrchen, durch welche schwer verschiebbar zwei Eisendrähte geschoben werden konnten mit dem Zünddraht (Chromnickeldraht 0,3 mm, 5 cm lang, zu einer zweiwindigen Spirale gebogen). Der Stöpsel wurde vorsichtig eingeführt und durch Drehen um 90° in dem groben Bajonettverschluß befestigt. Die Messinghülse wurde dann in den mit etwas Hg zur

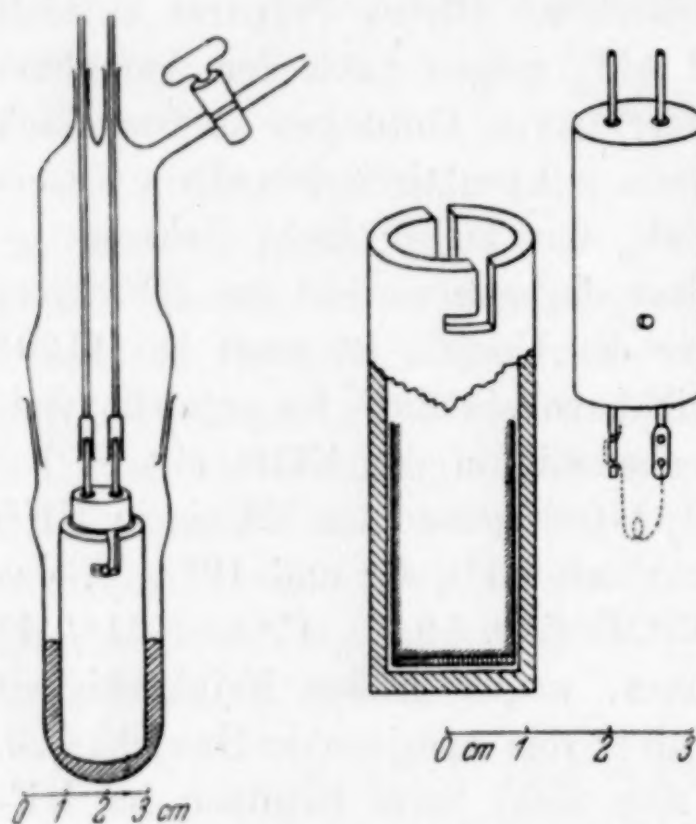


Abb. 1. Apparatur zur Durchführung der calorimetrischen Messung

Wärmeübertragung gefüllten unteren Schliffteil des Glasapparates gesenkt, und der obere mit den nach außen führenden, eingesiegelten Messingdrähten mit leichter Fettung aufgeschoben. Die Drähte trugen unten Kupferhülsen, die über die Eisendrähte des Stöpsels griffen. Das Ganze wurde dann mit einer Gaede-Ölpumpe auf 0,1 mm evakuiert und ins Kalorimeter versenkt.

Der Zündstrom wurde einer 8 Volt-Batterie entnommen, die sich über ein kleines Knallgasvoltameter durch den Draht entladen konnte. Das Voltameter bestand aus einem mit 2 Nickelblechelektroden 4×6 cm versehenen Glasgefäß mit Kalilauge, das durch einen Gummischlauch mit einer 25 cm^3 -Bürette in Verbindung stand, so daß die Menge der durch das Knallgas verdrängten Lauge ge-

messen werden konnte. Parallel zum Glühdraht war ein rasch schwingendes Weston-Voltmeter geschaltet. Man konnte so die Spannung und die Coulombs (etwa 2 cm^3 Knallgas entsprechend), also die Wattsekunden messen und erhielt nach Reduktion des Gasvolumens die Zündkalorien: $\text{Volt} \cdot \text{cm}^3 \text{ Knallgas} \cdot 1,37$. Die Zündung erforderte nur wenige Sekunden, so daß die Zündkalorien noch nicht 1% der Bildungswärme ausmachten.

Nach dem Versuch wurde der Glasapparat geöffnet und der Messingstöpsel mit einer Zange losgedreht. Der Mg -Überschuß war teilweise verdampft und hatte sich als dichte Kruste festgesetzt. Die Reaktionsmasse ließ sich dank der MgF_2 -Ausschmierung leicht herausklopfen. Die Eisendrähte wurden durch Einlegen in Salzsäure gesäubert und ließen sich immer wieder verwenden. Eine Analyse des gebildeten Cr durch Auflösen in verdünnter HCl erwies sich infolge der großen Menge des störenden MgF_2 als sehr langwierig und auch überflüssig. Die gute Übereinstimmung der Versuche untereinander beweist, daß die Reaktion bei dem großen Mg -Überschuß als Dampf vollständig verläuft, so daß die quantitative Einwaage genügt.

Das 1,5-l-Kalorimeter von 1750—1780 g Wasserwert stand wie üblich in einem Wassermantel und WHITE'schen Schutzmantel und wurde nach jedem Versuch mit einem Silberborfluorid-Coulometer¹⁾ geeicht; der Heizwiderstand aus Manganindraht war mit WOLF'schen Präzisionskästen bestimmt. Der Gang wurde durch passendes Abkühlen nach jedem Versuch (durch einen in festem CO_2 gekühlten Cu -Stab) oder Heizen mit dem Eichwiderstand auf 0 gehalten, was bei den nur $0,6^\circ$ betragenden Temperaturänderungen gut ging. Die Tabelle gibt die Resultate.

g CrF_3	g Cr	cal Zündung	cal korr.	kcal pro Cr
0,717	0,342	11	820	124,8
0,745	0,355	6	858	125,5
0,716	0,342	8	820	125,6
0,741	0,354	8	862	126,7
0,708	0,338	8	828	127,5
0,730	0,348	6	844	126,0

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 256.

Die Reduktion von 1 Mol CrF_3 produzierte also $126,0 \pm 0,5$ kcal (Reaktion 1. § 1.)

§ 5. **Bildungswärme von MgF_2 .** Es liegt nur eine¹⁾ ältere Bestimmung vor, durch Fällen von MgCl_2 -Lösung mit AgF -Lösung, wobei viele nicht genau bekannte Hilfswärmetönungen ins Spiel kommen. Die einfache Fällung von MgCl_2 mit HF unter Heranziehung der gut bekannten Lösungswärme von Mg in HCl gibt nur einen kleinen Effekt, so daß die für diese Mischungsverhältnisse nicht genügend bekannten Verdünnungswärmen eine wesentliche Rolle spielen. Sehr einfach gestaltet sich aber die Messung der Lösungswärme von Mg in HF unter Zusatz von HCl , die zum Schluß neben dem unlöslichen MgF_2 unverändert übrigbleibt. Die Verdünnungswärme der z. T. verbrauchten HF fällt weg, da schon $\frac{1}{100}$ Mol Mg genügt, das nur $\frac{2}{100}$ Mol HF verbraucht.

Eine Mischung von 1425 g Wasser, 130 g 35%iger HCl und 50 g 40%iger HF löste Mg -Band in wenigen Minuten zu einer klaren Lösung, da die Löslichkeit des MgF_2 in dieser verd. Säure größer als in Wasser ist (3300 mg/Liter gegenüber 80 mg/Liter in Wasser). Bei einer zweiten Serie wurde deshalb die Lösung durch Einrühren von frisch gefälltem MgF_2 damit gesättigt. Die Lösung enthielt 80 Mol H_2O auf 1 Mol HF . Da die Bildungswärme von HF , 400 H_2O bestimmt ist²⁾, muß dieselbe mit Hilfe der Messungen von ROTH³⁾ auf eine HF , 80 H_2O umgerechnet werden: 75,94 kcal. Die vom entweichenden H_2 mitgeführte Feuchtigkeit bedingt nur eine vernachlässigbare Korrektur. Da die benutzten rd. $\frac{1}{100}$ Mol Mg $\frac{1}{100}$ H_2 entwickelten, wurden bei 20° rd. $2,10^{-4}$ Mol H_2O mitgeführt, was 2 cal Wärmeverlust ergibt gegenüber rd. 1000 entwickelten cal. Die Lösung kam in ein innen gewachstes 2 Liter-Becherglas, das in einem Wassermantel mit WHITE'schem Schutzschild stand. Heizer, Thermometer und Rührer waren bakeliert. Das zusammengefaltete, blankgeschabte reine Mg -Band wurde in eine kleine Kupferdrahtglocke gesteckt, die mit einem Draht in die Lösung gestoßen werden konnte. Die Analyse des Bandes gab 0,3% Fe und 0,1% Si. Die Resultate sind:

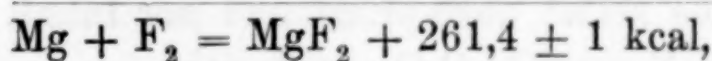
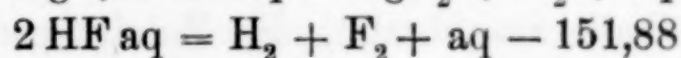
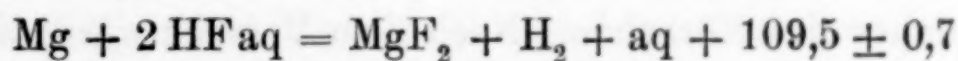
¹⁾ W. PETERSEN, Z. physik. Chem. 4 (1889), 384.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. O. FITZNER bzw. H. SCHÜTZA, Z. anorg. Chem. 151 (1926), 324 bzw. 206 (1932), 65.

³⁾ W. A. ROTH u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937), 350.

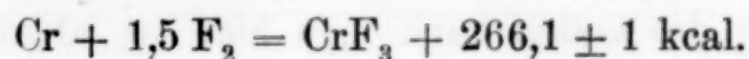
Wasserwert g	Mg g	Q cal	Q pro Mol kcal
1. An MgF_2 gesättigte Lösung			
1620	0,2154	965	109,0
1620	0,1990	870	106,2
1620	0,2088	922	107,8
1620	0,1568	714	110,5
1620	0,1862	859	112,0
1620	0,2234	1020	111,2
			$109,4 \pm 0,9$
2. Nicht gesättigte Lösung			
1665	0,2164	973	109,2
1715	0,2330	1058	110,2
1715	0,2080	950	110,8
1715	0,2305	1049	110,6
1728	0,2040	921	109,8
1728	0,2400	1078	108,1
1728	0,2170	975	109,2
			$109,5 \pm 0,4$

Es wird somit



also nur wenig geändert gegenüber den bisher angenommenen 264 kcal.

§ 6. Die Zusammenfassung der in den §§ 4 und 5 erhaltenen Werte ergibt somit für die gesuchte Bildungswärme von CrF_3 :



CrF_4

§ 7. Am bequemsten wäre die CrF_4 -Bildungswärme aus der Hydrolysenwärme zu $\text{CrF}_3 \text{ aq}$ und $\text{H}_2\text{CrO}_4 \text{ aq}$ abzuleiten. Es ist aber nicht gut möglich, den notwendigen Übergang von Cr zu $\text{CrF}_3 \text{ aq}$ zu finden. CrF_3 selbst hydratisiert sich nur sehr langsam, Auflösung von Cr(OH)_3 in HF ergibt undefiniert komplexe Lösungen, und die Messung der Bildungswärme des in mehreren Modifikationen bestehenden Cr(OH)_3 aus Cr wäre sehr umständlich. Die Reduktion von CrF_4 mit Mg-Pulver scheitert an der Unmöglichkeit, das harte, zähe, sehr feuchtigkeitsempfindliche CrF_4 genügend zu pulvern. Es wurde deshalb die Reduktion mit H_2 benutzt. Grobes CrF_4 -Pulver, punktweise und einen Moment lang mit einem durchschmelzenden 0,1 mm dicken Pt-Draht in einer Atmosphäre von H_2 bei 20 Atm.

in Berührung gebracht, wird unter partieller Verdampfung reduziert zu CrF_3 . Bei kleinen Mengen (wobei die Wärmeeffekte unzureichend sind) ist die Reduktion vollständig, da das Produkt, in Wasser gebracht, sich nicht löst. Es bildet sich also auch kein CrF_2 . Bei größeren Mengen (etwa 1 g) bleiben einige Prozente durch Umhüllung unreduziert, mit Wasser entstehen etwas H_2CrO_4 und CrF_3aq .

In einer kalorimetrischen, innen chromierten Verbrennungsbombe mit Vulkanfiber-Dichtungsring konnte ein Körbchen aus Ni-Drahtnetz aufgehängt werden, in das die Schleife eines 0,1 mm dicken, 3,5 cm langen Pt-Drahtes hineintauchte. In das Körbchen wurde ungewogen das CrF_4 geschüttet, nach einigen Sekunden der Deckel aufgeschraubt und die Bombe mit sehr reinem Wasserstoff aus einer für flüssigen Wasserstoff bestimmten Flasche gefüllt. Selbstverständlich darf O_2 nicht zugegen sein. Zur Initiierung genügte der Stromstoß einer 14 Volt-Batterie. Ein eingeschaltetes Knallgascoulometer lieferte weniger als $0,01 \text{ cm}^3$ Knallgas. Die Zündenergie war also zu vernachlässigen. Damit die Reaktion durch die ganze Masse ging, mußte der H_2 von unten leicht herankommen können, daher das Körbchen. Nach dem Versuch wurde dieses unter Wasser in einer Pt-Schale ausgekratzt, die Zuleitungsdrähte und -röhren und die Bombe selbst abgespritzt und der Inhalt der Schale mit CrF_3 , gelöstem CrF_3 und H_2CrO_4 analysiert.

§ 8. Die Berechnung der Wärmetönung der Reaktion $\text{CrF}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{CrF}_3 + \text{HF}$ erfordert die Berücksichtigung der Polymerisationswärme von HF und des unreduziert gebliebenen CrF_4 . Zur Berechnung des ersten kann man hier bei 20 Atm. und in der Gegend des Siedepunktes des HF nicht gut die formale Zustandsgleichung von SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ anwenden. Es wurde deshalb vorgezogen, den HF mit NaF zu absorbieren durch einen mit gekörntem, reinem neutralem NaF gefüllten Ni-Drahtnetzzyylinder $6 \times 1 \text{ cm}$, der in der Bombe aufgehängt wurde. Die Bildungswärme von NaHF_2 ist von verschiedenen Autoren²⁾ übereinstimmend zu 17,1 kcal gemessen, so daß von dem gemessenen Q pro Mol gebildetem CrF_3 17,1 kcal abzuziehen sind. Die Absorption ging rasch und vollkommen vor sich, so daß der Wärmeaustausch der Gesamtreaktion wie üblich in 10 Minuten beendet war.

Das unreduziert gebliebene CrF_4 reagiert mit Wasser gemäß:
 $3 \text{CrF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2 \text{CrF}_3 \text{aq}$. Seine Menge konnte also

¹⁾ J. SIMONS u. J. N. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. 46, (1924), 2183.

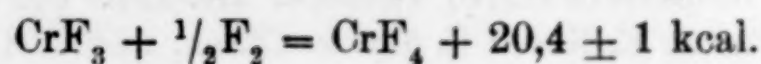
²⁾ Vgl. GMELIN's Handb. d. Anorg. Chemie, VIII. Aufl., Bd. Na (1928), S. 304.

durch Titrieren der von CrF_3 abfiltrierten Lösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Cr^{VI} gemessen und auf Cr umgerechnet werden. Zum Filtrieren wurde etwas NH_3 zugesetzt, ganz leicht zum Zusammenballen des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ erwärmt (beim Kochen bindet das Hydroxyd Chromsäure als braunes Chrom(III)-chromat!), filtriert und mit ganz leicht ammoniakalischem Wasser gewaschen. Dies ist nötig, da das feinverteilte CrF_3 sich etwas hydratisiert und durchlaufen würde. Durch das NH_3 werden auch die 2 Mol CrF_3 aq gefällt, die bei der Hydrolyse entstehen. Der Inhalt des Filters wurde getrocknet und im Pt-Tiegel geglüht, wobei eine winzige aus einer Quarzspitze brennende H_2 -Flamme in den glühenden Tiegel gesteckt wurde. Das CrF_3 wird durch das H_2O , das die H_2 -Flamme liefert, in der Glut in Oxyd verwandelt. Nach 2 viertelstündigen Glühungen auf einem Bunsenbrenner blieb das Gewicht des Cr_2O_3 konstant. Es wurde auf Cr umgerechnet und die eben erwähnten, aus der CrF_4 -Hydrolyse stammenden Cr-Mengen abgezogen, so daß nach Umrechnung des Restes auf CrF_3 dieses Gewicht die gesuchte Menge des reduzierten CrF_4 darstellt. Aus seiner Menge folgte dann die Menge des gebildeten und vom NaF absorbierten HF, so daß die hieraus berechnete Wärmetönung von der gemessenen abgezogen und so schließlich die Reduktionswärme pro Mol CrF_3 berechnet werden konnte.

§ 9. Nach jeder Messung wurde der 1960 bis 2000 g betragende Wasserwert mit Hilfe eines Silberborfluorid-Coulometers bestimmt. Die Resultate für die Reduktionswärme von CrF_4 gibt die Tabelle:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Q cal	g Cr aus Cr_2O_3	g Cr titriert als Cr^{VI}	g Cr $\text{II} - 2 \times \text{III}$	g CrF_3 aus IV	cal für NaHF_2	cal I—VI	kcal pro CrF_3
709	0,702	0,0441	0,614	1,288	202	507	42,9
796	0,735	0,0313	0,672	1,408	221	575	44,5
669	0,680	0,0546	0,571	1,198	228	481	43,8
580	0,504	0,0086	0,487	1,020	160	420	44,9
644	0,593	0,0149	0,563	1,180	185	459	42,5
680	0,598	9,0163	0,565	1,175	184	496	46,0

Die für den Endwert $44,1 \pm 0,5$ etwas starken Schwankungen haben ihren Grund nur in der Schwierigkeit der Bestimmung der CrF_3 -Menge; die Reduktion des CrF_4 und die Kalorimetrie verliefen stets glatt und einwandfrei. Unter Abzug von 64,5 für HF folgt:



Diese mäßig große Bildungswärme ist völlig ausreichend, die Stabilität des CrF_4 neben CrF_3 und F_2 bei seiner Herstellung zu erklären, und zwar sowohl bei niederen Temperaturen und dementsprechend kleinem p_{CrF_4} , so daß CrF_4 als Bodenkörper auftritt, als auch bei höheren (über 400°C), wo es nur als Gas auftritt. Am letzteren Falle ist noch die Verdampfungswärme zu berücksichtigen, die sich nach der TROUTON'schen Regel bei einem Siedepunkt 640°K zu $14,0 \text{ kcal}$ berechnet. Der Dampfdruck ist bei 500°K zu 3 mm gemessen¹⁾, also so groß wie der von Re_2O_7 ²⁾, so daß dessen Siedepunkt gleich dem des CrF_4 gesetzt werden kann. Die Näherungsgleichung des NERNST'schen Wärmethorems ergibt für die Reaktion $2 \text{CrF}_3 + \text{F}_2 = 2 \text{CrF}_4$ folgende $\text{Atm. } p_{\text{F}_2}$ bei 750°K und $p_{\text{CrF}_4} = 1 \text{ Atm.}$:

1) mit Bodenkörper CrF_4

$$\begin{aligned} \log p_{\text{F}_2} &= -\frac{40000}{4,57 \cdot 750} + 1,75 \log 750 + 3 \\ &= -3,6 \end{aligned}$$

2) ohne Bodenkörper CrF_4

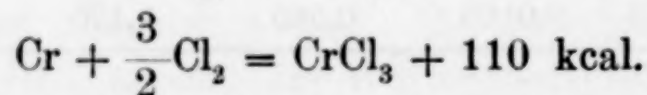
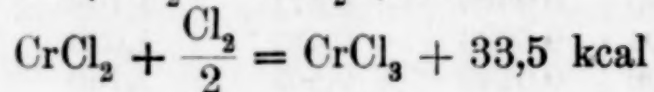
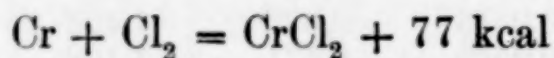
$$\begin{aligned} \log p_{\text{F}_2} &= -\frac{12000}{4,57 \cdot 750} - 1,75 \log 750 - 3 \\ &= -11,5 \end{aligned}$$

d. h. in beiden Fällen verschwindet das F_2 zugunsten des CrF_4 .

Da die ersten 3 F-Atome 266 kcal produzieren (§ 6), das 4^{te} nur 20, so ist es verständlich, daß CrF_5 bereits instabil ist und sich in nur kleinen Mengen bildet und daß die Entstehung von CrF_6 , jedenfalls auf rein thermischem Wege, ganz unwahrscheinlich wird, wie die Erfahrung auch lehrt.

CrCl_3

§ 10. Für die Bildungswärme des CrCl_3 liegen nur Gleichgewichtsdaten von JELLINEK und KOOP³⁾ vor, wonach bei 1100° resp. 470° gilt:



Die Reduktion mit Mg wie beim CrF_3 gelang nicht, indem sich die Zündung nicht fortpflanzte. Es blieb deshalb nur die vergleichende

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 135.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Tabellen. III. Erg. Bd. 2446.

³⁾ K. JELLINEK u. R. KOOP: Z. physik. Chem., Abt. A **145** (1929), 919.

Messung der Lösungswärme von Cr und CrCl_3 in HCl übrig. Hierüber liegen bereits Angaben vor. NEUMANN und Mitarbeiter¹⁾ bestimmten die Lösungswärme von elektrolyt. niedergeschlagenem Cr in 21%iger HCl in Konzentrationen von 0,4 g Cr/Liter zu 50,6 kcal, RECOURA²⁾ die Lösungswärme von CrCl_3 zu 35,3 kcal. Die daraus für CrCl_3 folgende Bildungswärme 123 kcal ist aber unsicher, da der Zustand der CrCl_3 -Lösungen bei beiden Autoren verschieden sein kann, was sehr viel ausmacht. Im allgemeinen wird man beim Lösen ein Gemisch der beiden Hydrate $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl}$ (grün) und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ (violett) haben. Der Endzustand³⁾ hängt ab von der Temperatur, Konzentration und besonders dem p_{H} -Wert und wird noch obendrein durch Hydrolyse geändert. Die mäßige Geschwindigkeit der Einstellung dieser Gleichgewichte hängt von denselben Größen ab. Der Unterschied im Energieinhalt der Extreme ist aber sehr beträchtlich, 9 kcal nach Recoura, so daß nur dann vergleichbare Resultate zu erwarten sind, wenn Cr und CrCl_3 unter möglichst denselben Bedingungen gelöst werden. Es dürfte auch, bei dem großen HCl-Überschuß, schwierig sein, die Zusammensetzung der Lösungen zu kontrollieren. Bei den vorliegenden Messungen erschien die Erreichung desselben Zustandes dadurch wahrscheinlich, daß beide Auflösungen in derselben Zeit (20 min), Konzentration und p_{H} , erfolgten und keinerlei nachträgliche Wärmebildung zu konstatieren war. Die Anordnung war bei der Auflösung von Cr und CrCl_3 dieselbe. In ein 2 Liter-Kalorimeter mit Wassermantel wurde als eigentliches Reaktionsgefäß ein $3,5 \times 20$ cm Reagensglas mit schwerem Messingfuß gestellt und mit 150 ccm 21%iger HCl gefüllt. Sein Inhalt konnte mit einem Glasstabe umgerührt werden.

§ 11. Das sehr reine elektrolytische Chrom war mir freundlicherweise von Herrn E. KRUPPA, Berlin-Halensee, in Form von etwa 4 mm weiten blanken Röhren zur Verfügung gestellt. Etwa 4 cm lange Stücke wurden mit einer Karborundscheibe abgeschnitten, auf ein Pt-Röhrchen geschoben und vor und nach dem Versuch gewogen. Das Pt-Röhrchen wurde auf einen Glasstab geschoben und im passenden Moment in die Säure gesteckt. Nach genügender Temperatursteigerung wurde es rasch herausgezogen und sofort in das Kalori-

¹⁾ B. NEUMANN, C. KRÜGER u. H. KUNZ: Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932), 637.

²⁾ A. RECOURA: Ann. chim. Phys. (6) 10 (1887), 1.

³⁾ Gute Übersicht von J. KOPPEL. Abegg. Handb. d. Anorg. Chem. (Leipzig 1920) IV. 1. 2. 93 ff.

meterwasser getaucht, um keine Wärme zu verlieren. Um die bei der Auflösung gebildeten Cr^{++} zu zerstören, war der Säure 1 cm^3 einer 2%igen PtCl_4 -Lösung zugesetzt. Das Cr löste sich erst nach Aktivieren. Dazu wurde es in konz. HCl getaucht, leicht bis zum Aufschäumen erwärmt, mit Wasser und Alkohol gespült und nach dem Trocknen gewogen. Der aktive Zustand hielt sich etwa 10 Minuten lang. Durch passende Temperaturregulierung des Kalorimeters ließ sich leicht erreichen, daß bei den nur etwa $0,4^\circ$ betragenden Temperaturerhöhungen der Gang desselben vor und nach dem Versuch Null war. Nach etwa 15 Minuten war die Temperatur 10 Minuten lang völlig konstant, d. h. das durch die Konzentration und p_{H} bestimmte Gleichgewicht oder Pseudogleichgewicht änderte sich nicht mehr. Der Wasserwert W wurde elektrisch mit einem Manganindrahtheizer (Widerstand neu mit WOLFF'schen Präzisionskästen gemessen) und einem AgBF_4 -Voltameter nach jedem Versuch bestimmt. Das Ergebnis enthält die folgende Tabelle:

W g	Cr g	Q cal	Q_{Cr} kcal
1790	0,7266	684	48,9
1735	0,7202	650	47,0
1775	0,7818	726	48,3
1765	0,6888	676	51,0
1780	0,6215	574	48,0
1900	0,6994	636	47,4
			<hr/> 48,4 \pm 0,6

Die Abweichung vom NEUMANN'schen Wert $50,6 \pm 1,7$ dürfte durch die 12 mal größere Cr^{+++} -Konzentration erklärbar sein.

§ 12. Das käufliche CrCl_3 enthielt AlCl_3 und FeCl_3 , von dem man es erst durch Erhitzen im $\text{HCl} + \text{CO}_2$ -Strom bei 400° zu befreien versuchte. Dabei entstand aber offenbar schon etwas CrCl_2 ; denn das Produkt erwies sich als ohne weiteres wasserlöslich. Bekanntlich genügen nach Peligot schon Spuren CrCl_2 , um CrCl_3 löslich zu machen, wofür eine Erklärung noch fehlt. Es zeigte sich aber, daß man das CrCl_3 schon durch bloßes kurzes Kochen mit verdünnter HCl praktisch vollständig von Fe und Al befreien kann. Die Analyse gab 0,1% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Auch in diesem reinen Zustand ist das Chlorid noch stark hygroskopisch. Es wurde deshalb nach Siebung im Wägegläschen bei -150° getrocknet, was genügte, und in die schon im Kalorimeter stehende HCl eingewogen und zur besseren

Benetzung einige Tropfen einer 2%igen Lösung des Netzmittels „Nekal“ der I. G. Farbenindustrie A. G. zugefügt. Um dieselben Cr^{+++} -Konzentrationen wie bei der Cr-Auflösung zu erhalten, wurde die äquivalente dreifache Menge von rund 0,7 g verwandt. Nach Konstantwerden der Kalorimetertemperatur wurde ein an ein Glasrohr gekittetes Stückchen amalgamiertes Zn in das Reagenzglas gesteckt, wodurch ohne jede H_2 -Entwicklung die zur Lösung des CrCl_3 genügende Cr^{++} -Menge sich bildete, anfangs langsam, später, wenn schon gelöstes CrCl_3 vorhanden war, schnell. Alle 3 Minuten wurde stark gerührt, um das Cr^{+++} im Reagenzglas zu verteilen. Mitunter bildete sich aus dem zu Boden gesunkenen CrCl_3 -Pulver Hydrat in einer festen Kruste, die sich aber beim Rühren rasch löste. Nach 12 Minuten wurde das Zn-Stückchen herausgezogen und zurückgewogen. Der kleine Zn-Verlust (etwa 0,015 g) entsprach der Reaktion $\text{Zn} + 2 \text{CrCl}_{3\text{gel.}} = \text{ZnCl}_{2\text{gel.}} + \text{CrCl}_{2\text{gel.}}$. Die abzuziehende Wärmetönung dieser Nebenreaktion berechnet sich nach den Daten im LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Hptw. S. 1520 u. 1524 zu 94 cal pro g Zn, betrug also bei den Versuchen nur 1–2 cal. Nach dem Herausziehen des Zn wurde noch ein Körnchen PtCl_4 zugesetzt, um jede Spur CrCl_2 zu zerstören. Nach insgesamt 20 Minuten war die Temperatur wieder völlig konstant geworden bei etwa 0,2° Temperaturerhöhung. Darauf wurde der Inhalt des Reagenzglases durch einen Glasfrittentiegel filtriert, der kleine in der Flüssigkeit suspendiert gebliebene Teil der CrCl_3 -Blättchen gemessen (etwa 0,02 bis 0,08 g) und von der Einwaage abgezogen. Der mehrmals bestimmte Wasserwert betrug 1880–1900, im Mittel 1890 g.

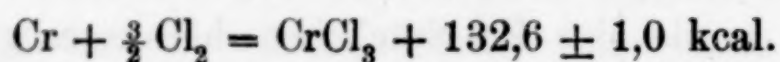
CrCl_3 g	Zn g	Q cal	Q_{CrCl_2} kcal
2,070	0,0198	359	27,5
2,027	0,0140	370	28,9
2,000	0,0128	355	28,1
2,048	0,0144	391	30,1
1,918	0,0104	352	29,2
2,056	0,0110	360	27,7
			<hr/> 28,6 ± 0,4

RECOURA¹⁾ fand für diese Hydratationswärme 35,9 kcal. Da aber, wie bei der BERTHELOT'schen Schule üblich, bloß die Zahl ohne jede Unterlage angegeben ist, obgleich RECOURA selbst die starke Ab-

¹⁾ A. RECOURA, Ann. chim. Phys. (6) 10 (1887), 40.

hängigkeit der Hydratationswärme von Alter und Konzentration der Lösung entdeckt hat, ist ein Vergleich nicht möglich. Die hier gemessene Hydratationswärme gilt natürlich nur für die angegebenen Versuchsbedingungen, die aller Wahrscheinlichkeit nach für die Cr- und CrCl_3 -Auflösung dieselben sind. Bei Vergleich der grünen Lösungen war mit bloßem Auge kein Unterschied erkennbar.

§ 13. Zur Berechnung der Bildungswärme von CrCl_3 braucht man noch die Bildungswärme der HCl_{aq} aus H_2 und Cl_2 und für die hier benutzte Säure $\text{HCl} \cdot 7,5 \text{ aq.}$ Die Lösungswärme von HCl in 7,5 Mol Wasser ist 15,6 kcal, also die Bildungswärme von $\text{HCl} \cdot 7,5 \text{ H}_2\text{O}$ aus H_2 und Cl_2 37,6 kcal. Damit geben die Zahlen der §§ 11—12:



Zusammenfassung

Es wurden folgende Wärmetönungen bestimmt:

1. Durch Auflösen von Mg in HCl -haltiger Flußsäure (§ 5):

$$\text{Mg} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2 + 261,4 \pm 1 \text{ kcal.}$$
2. Durch thermische Reduktion von CrF_3 mit Mg (§ 1—4 u. 6):

$$\text{Cr} + \frac{3}{2} \text{F}_2 = \text{CrF}_3 + 266,1 \pm 1 \text{ kcal.}$$
3. Durch thermische Reduktion von CrF_4 mit H_2 (§ 7—9):

$$\text{CrF}_3 + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{CrF}_4 + 20,4 \pm 1 \text{ kcal.}$$
4. Durch vergleichende Lösung von Cr u. CrCl_3 in HCl (§ 10—13):

$$\text{Cr} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2 = \text{CrCl}_3 + 132,6 \pm 1 \text{ kcal.}$$
5. CrF_3 hat dieselbe Gitterstruktur und fast dieselbe Gitterkonstante wie AlF_3 (§ 3).

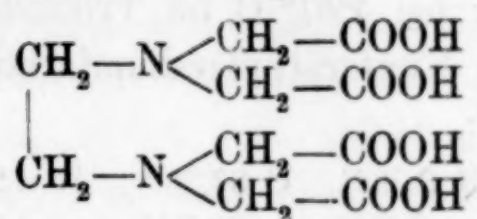
Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1941.

Kupfer-, Nickel- und Uranylverbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure

Von H. BRINTZINGER und G. HESSE

Von der Äthylendiamintetraessigsäure:



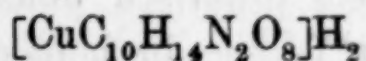
sind Schwermetallverbindungen bisher nicht beschrieben worden. Die Darstellung solcher Verbindungen erschien uns interessant, da diese Säure nicht nur vier Carboxylgruppen, sondern dazu noch zwei Stickstoffatome in günstiger Stellung zu den Carboxylgruppen für die Verbindungsbildung mit Schwermetallionen zur Verfügung hat. Es war daher von vornherein anzunehmen, daß beim Zusammenbringen von Schwermetallionen und Äthylendiamintetraessigsäure innerkomplexe Säuren entstehen werden.

Für die Gewinnung der neuen Komplexverbindungen benützten wir mehrfach aus Wasser umkristallisierte und hierauf bei 110° C getrocknete Äthylendiamintetraessigsäure, deren Analyse folgendes ergab:

Gef.:	C 40,97%	H 5,54%	N 9,66%	O (Rest) 43,83%
Ber.:	„ 41,07%	„ 5,52%	„ 9,59%	„ „ 43,81%

Die Säure entspricht demnach der oben angegebenen Formulierung und kristallisiert unter den angeführten Bedingungen ohne Kristallwasser.

1. Kupferäthylendiamintetraessigsäure:



Zu einer wäßrigen Lösung von Kupfersulfat oder Kupfernitrat wird feste Äthylendiamintetraessigsäure gegeben, die sich beim Erhitzen der Mischung bis zum Sieden ziemlich rasch auflöst, wobei die blaue Farbe des Kupferions deutlich vertieft wird. Erst nach

weitgehendem Eindunsten der Lösung kristallisieren blaue prismatische Stäbchen, die einen sehr geringen Stich ins Grünliche haben. Die Kristalle werden nach dem Absaugen mit 96%igem Methylalkohol gewaschen und hierauf getrocknet.

Die Untersuchung der blauen Kristalle auf einen etwaigen Kristallwassergehalt durch Erhitzen der lufttrockenen Substanz im Trockenschrank auf 120° C bis zum konstanten Gewicht ergab einen Gewichtsverlust von 0,97%. Da die Abgabe von einem Mol Kristallwasser einen Gewichtsverlust von 4,8% bedingen würde, so folgt, auch unter Berücksichtigung der unten angegebenen Analysenergebnisse, daß die Verbindung kein Kristallwasser enthält.

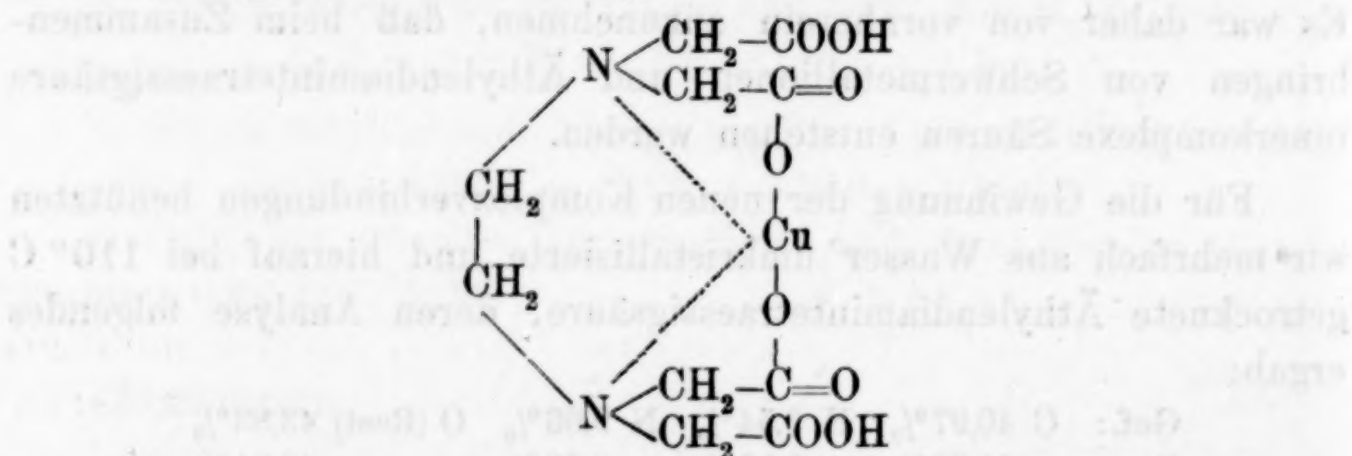
Die Analyse der bei 120° C im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz gebrachten Kupferäthylendiamintetraessigsäure führte zu folgenden Resultaten:

Gef.: Cu 17,82% N 8,03% C 33,35% H 4,21% O (Rest) 36,59%

Ber.: „ 17,87% „ 7,88% „ 33,73% „ 4,53% „ „ 35,98%

Der Kupfergehalt wurde elektroanalytisch aus schwefelsaurer Lösung, der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff halbmikro-analytisch mit Hilfe der automatischen Apparatur von REIHLEN-WEINBRENNER bestimmt.

Der komplexen Säure ist auf Grund der Analyse und der Eigenschaften folgende Formulierung zuzuschreiben:



Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie zersetzt sich vor dem Schmelzen bei Temperaturen über 200° C unter allmählicher Dunkelfärbung und Ausstoßen eines gelbbraunen, scharf riechenden, brennbaren Dampfes, wobei nach dem völligen Verglühen schwarzes Kupfer(II)-oxyd hinterbleibt. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, in Wasser löst sie sich bei Raumtemperatur mäßig, in heißem Wasser dagegen ziemlich gut. Ihr Wasserstoffionenexponent ist etwa $p_H = 2,6$ und entspricht damit etwa dem p_H der Äthylendiamintetraessigsäure selbst.

Mit der wäßrigen Lösung wurden folgende Reaktionen ausgeführt: Verdünntes oder konzentriertes Ammoniak bewirken keine

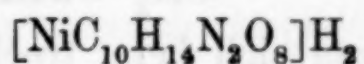
Veränderung, abgesehen davon, daß die blaue Farbe der Lösung infolge der Verdünnung etwas aufgehellt wird.

Verdünnte oder konzentrierte Alkalilaugen fällen auch beim Kochen kein Kupferhydroxyd, nur der Farbton der Lösung verschiebt sich etwas nach marineblau. Ammoniumrhodanid erzeugt weder in saurer, noch in mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisch gemachter Lösung eine Verfärbung oder einen Niederschlag von Kupfer(II)-rhodanid.

Kaliumjodid bewirkt bei Zugabe zu der wäßrigen Lösung Grünfärbung; mit Stärkelösung läßt sich das Vorhandensein von freiem Jod nachweisen. Die grüne Farbe ist also eine Mischfarbe aus dem Gelb des freien Jods und dem Blau der Kupferverbindung. Setzt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung der komplexen Säure Kaliumjodid zu, bildet sich sofort eine starke Gelbbraunfärbung sowie ein Kupfer(I)-jodid-Niederschlag. Kaliumcyanid verändert die Farbe der Lösung über violett rasch nach farblos unter Bildung von $K_3[Cu(CN)_4]$. Aus der Lösung der komplexen Säure fallen Schwefelwasserstoff schwarzes Kupfersulfid, Kaliumcyanoferrat(II) rotbraunes Kupfercyanoferrat(II).

Die potentiometrische Titration mit n/10-Natronlauge bestätigte, daß die Kupferäthylendiamintetraessigsäure eine zweiwertige Säure ist.

2. Nickeläthylendiamintetraessigsäure:



Eine wäßrige Lösung von Nickelsulfat oder Nickelnitrat wird mit fester Äthylendiamintetraessigsäure versetzt und hierauf erhitzt, wobei die Säure rasch in Lösung geht und die ursprünglich grüne Farbe der Nickelsalzlösung in eine tiefblaue Farbe übergeht. Aus dieser Lösung sind nur schwer Kristalle zu isolieren. Eine durch weitgehendes Einengen ziemlich stark konzentrierte Lösung wurde mehrere Wochen offen in einer Kristallisierschale bei Zimmertemperatur und gegen Staub geschützt aufgestellt, wobei sich schließlich hellblaue, kleine prismatische Stäbchen ausschieden, von denen manchmal zwei scherenförmig miteinander verwachsen sind. Sie wurden abgesaugt, mit 96% igem Methylalkohol gewaschen, trockengesaugt und bei 110° C im Trockenschrank getrocknet.

Um zu prüfen, ob die Verbindung Kristallwasser enthält, wurde eine nur an der Luft getrocknete Probe im Trockenschrank so lange auf 120° C gehalten, bis das Gewicht konstant blieb.

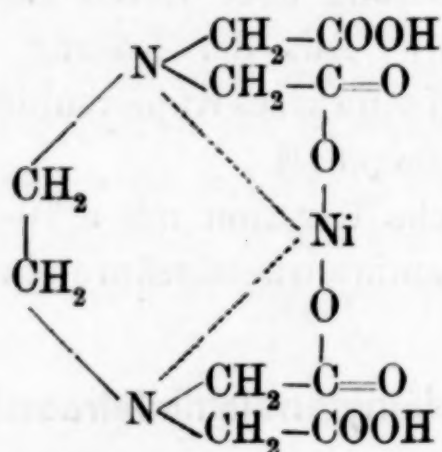
0,3167 g Substanz verloren in 90 Stunden 0,0016 g Wasser, davon in den letzten 24 Stunden nur 0,1 mg; dieser Gewichtsverlust entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,51%. Da der Verlust von einem Mol Wasser eine Gewichtsabnahme um 4,88 verursachen würde, so ergibt sich, auch unter Berücksichtigung der unten angegebenen Analysenresultate, daß die Verbindung kein Kristallwasser enthält.

Die analytische Untersuchung der bei 120° zur Gewichtskonstanz getrockneten komplexen Säure brachte folgende Ergebnisse:

Gef.: Ni 16,60% N 7,99% C 33,78% H 4,74% O (Rest) 36,89%
 Ber.: „ 16,73% „ 7,99% „ 34,20% „ 4,60% „ „ 36,48%

Der Nickelgehalt wurde nach Zerstörung der Substanz durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einiger Körnchen Kaliumnitrat auf die bekannte Weise als Dimethylglyoximnickel ermittelt.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften ist der komplexen Säure nachstehende Formulierung zu geben:



Die Kristalle zersetzen sich beim trockenen Erhitzen auf Temperaturen über 200° C in ähnlicher Weise wie die Kupferäthylen-diamintetraessigsäure. In organischen Lösungsmitteln löst sich die Verbindung nicht, in kaltem Wasser ist sie mäßig, in heißem Wasser leicht löslich, wobei eine marineblaue Lösung mit einem p_H von etwa 2,6 entsteht.

Mit der wäßrigen Lösung wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

Ammoniak in verdünnter oder konzentrierter Lösung bewirkt keine sichtbare Veränderung.

Mit Natronlauge wird kein Nickelhydroxyd ausgefällt, jedoch verändert sich die blaue Farbe deutlich nach grünlich.

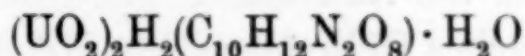
Ammoniumsulfid fällt aus der ammoniakalischen Lösung kein Nickelsulfid aus.

Durch Kaliumcyanid verändert sich die Farbe über violett schnell nach gelb, unter Bildung des Kaliumcyanonickelat-Komplexes.

Mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung wird aus ammoniakalischer Lösung kein Dimethylglyoximnickel gefällt.

Die potentiometrische Titration mit n/10-Natronlauge ergab das Vorliegen einer zweibasischen Säure.

3. Sekundäres Uranyläthylendiamintetraacetat:



Eine wäßrige Lösung von Uranylacetat wird mit fester Äthylendiamintetraessigsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich die Säure auflöst, ohne daß sich aber die gelbe Farbe der Lösung verändert. Nach einiger Zeit des Kochens fällt in reichlicher Menge ein sehr feines zitronengelbes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit kochendem Wasser gewaschen und bei 110° C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Feststellung eines etwaigen Kristallwassergehalts wurde eine an der Luft getrocknete Substanzprobe im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,8929 g verloren in 144 Stunden 0,0258 g Wasser, davon in den letzten 23 Stunden nur noch 0,1 mg; dies entspricht einem Gehalt von 2,89%. Bei Abgabe von einem Mol Wasser müßte eine Gewichtsabnahme um 2,13% eintreten. Es ist also außer der geringen Menge anhaftender Feuchtigkeit, die größenordnungsmäßig dem Feuchtigkeitsgehalt der unter 1. und 2. beschriebenen Verbindungen entspricht, noch die einem Mol Kristallwasser entsprechende Menge Wasser abgegeben worden. Im Gegensatz zur Kupfer- und Nickel-äthylendiamintetraessigsäure kristallisiert also die Uranyläthylendiamintetraessigsäure mit einem Mol Kristallwasser.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz ist:

Gef.: U 56,12% N 3,56% C 14,27% H 1,60% H₂O 2,89% O (Rest) 24,45%

Ber.: „ 56,27% „ 3,31% „ 14,18% „ 1,67% „ 2,13% „ „ 24,57%

Die durch Trocknen bei 120° wasserfrei gemachte Verbindung gab folgende Analysendaten:

Gef.: U 57,28% N 3,69% C 14,51% H 1,53% O (Rest) 22,99%

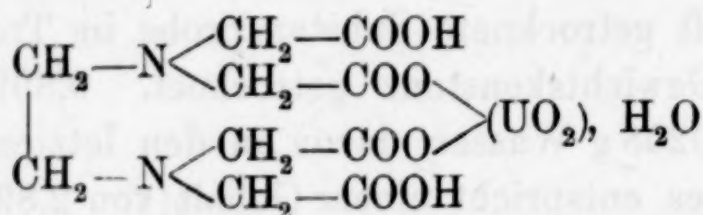
Gef.: „ 57,45% „ 3,38% „ 14,48% „ 1,46% „ „ 23,18%

Der Urangehalt wurde durch vorsichtiges Verbrennen der Substanz im offenen Porzellantiegel über kleiner Flamme und anschließendes Glühen im elektrischen Ofen bei 700° C bis zur Gewichtskonstanz als U₃O₈ bestimmt.

Beim trockenen Erhitzen an der Luft zeigt die Substanz dieselben Erscheinungen wie die Verbindungen 1. und 2.

In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung praktisch unlöslich, auch in Wasser, sowohl in kaltem wie in heißem, ist sie nahezu unlöslich. Die wäßrige Lösung ist fast farblos und reagiert schwach sauer (p_H : 2,8).

Die sehr wenig Substanz enthaltende wäßrige Lösung gibt mit Kaliumcyanoferrat(II) eine schwache Rotbraunfärbung von Uranylcyano-ferrat(II), die bei Zusatz von Natronlauge infolge Bildung von Natrium-diuranat in ein schwaches Gelb übergeht. Mit Ammoniumsulfid gibt die wäßrige Lösung eine schwache Braunfärbung von Uranylsulfid. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die feste Substanz beim Erwärmen zu einer klaren, gelben Lösung, die alle Uranylreaktionen gibt. Aus dem Verhalten der wäßrigen und der mineralsauren Lösungen der Uranylverbindung ist zu schließen, daß das Uranylion in dieser Verbindung nicht komplex, sondern nur salzartig gebunden ist, daß der neuen Verbindung also folgende Formulierung zuzuschreiben ist:



Zusammenfassung

1. Äthylendiamintetraessigsäure bildet mit Kupfer(II)-ion die innerkomplexe Kupferäthylendiamintetraessigsäure, wobei sich Kupfer an der Ausbildung von drei Fünfringen beteiligt.
2. Äthylendiamintetraessigsäure bildet mit Nickelion die innerkomplexe Nickeläthylendiamintetraessigsäure, wobei sich Nickel ebenfalls an der Ausbildung von drei Fünfringen beteiligt.
3. Uranylion bildet mit Äthylendiamintetraessigsäure keine innere Komplexverbindung, sondern ein sekundäres Salz.

Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Dezember 1941.

Über einige Salze des Indiums. I.

Von F. ENSSLIN und H. DREYER

Mit 1 Abbildung im Text

Im Verlaufe der Untersuchungen zur Herstellung von reinem Indium aus den Erzen des Rammelsbergs und bei der Ausarbeitung von Analysenmethoden wurde eine Reihe von Indium(III)-Salzen erhalten und näher untersucht, welche bisher entweder überhaupt noch nicht oder nur unvollkommen beschrieben worden sind. Im Nachstehenden wird ein Teil dieser Salze mit den ermittelten chemischen Werten beschrieben.

Indium(III)-fluorid

Indium(III)-fluorid wurde aus wäßriger Lösung von C. CHABRIÉ und A. BOUCHOMET¹⁾ und von A. THIEL²⁾ durch Lösen von Indium(III)-hydroxyd in Fluorwasserstoffsäure hergestellt, und zwar erhielten die ersteren bei der Kristallisation ein Salz der Zusammensetzung $\text{InF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, während das von A. THIEL hergestellte Salz der Formel $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprach.

Zur Nachprüfung dieser Angaben wurde Indium(III)-hydroxyd, welches aus $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Fällen mit Ammoniak hergestellt war und durch 12maliges Dekantieren mit heißem destilliertem Wasser Sulfat- und Ammoniak-frei gewaschen wurde, in Fluorwasserstoffsäure gelöst. Die Auflösen geht augenblicklich vor sich. Metallisches Indium wird selbst in Form von sehr dünnen Schnitzeln von Fluorwasserstoffsäure auch in der Hitze nur langsam gelöst. Bei der Kristallisation der wäßrigen Lösung des Fluorids über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator schieden sich farblose Kristalle des Trihydrats $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ab.

	Gef.	In 50,80%	F 25,28%	
Theorie für $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	„	50,84%	„ 25,24%	H ₂ O 23,92%

¹⁾ C. CHABRIÉ u. A. BOUCHOMET, Compt. rend. 140 (1905), 90.

²⁾ A. THIEL, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 331.

Bei der Kristallisation in der Wärme wurde ebenfalls ein Salz der Zusammensetzung $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das Vorkommen des oben angegebenen Salzes $\text{InF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ konnte nicht bestätigt werden.

Die Erhitzungskurve des $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ an der Luft ergab folgende Werte:

Temperatur in °	Gewichtsverlust in %	Temperatur in °	Gewichtsverlust in %
105	20,32	250	30,20
125	21,76	300	35,94
150	23,72	350	37,84
175	23,72	420	38,06
200	24,36	470	38,18
225	26,74	520	38,18

Bei 150° ist das Salz demnach vollkommen entwässert, während es sich bei 200° schwach braun färbt und zu zersetzen beginnt. Die Zersetzung ist vollkommen bei 470°. Der im Tiegel verbleibende Rückstand ist hellgelb und enthält 82,71% In und kein F. Er besteht demnach aus reinem Indium(III)-oxyd (ber. 82,71% In).

Das Indium(III)-fluorid hydrolysiert sehr stark. Beim Lösen von 15 g $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 300 cm³ Wasser in der Kälte trat sofort Hydrolyse ein. Beim Stehen über Nacht schied sich ein weißer flockiger Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen bei 105° 62,82% In und 10,95% F enthielt. Er hat die Zusammensetzung $\text{InOF} \cdot \text{aq}$. Die Mutterlauge enthielt 23,8 In/l, 12,6 g F/l und hatte einen p_{H} -Wert von 2,75.

Die Löslichkeit des Indium(III)-fluorids in Wasser wurde von A. THIEL¹⁾ bei 25° zu 86,4 g InF_3 im Liter Lösung gefunden. Unsere Bestimmung bei 22° ergab 8,38 g InF_3 in 100 cm³ Lösung bei einer Dichte der Lösung von 1,070. Hieraus berechnet sich eine Löslichkeit von 7,83 g InF_3 in 100 g Lösung. Der Bodenkörper bestand hierbei aus $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ neben einer ganz geringen Menge von basischem Fluorid (< 0,5%).

Indium(III)-chlorid

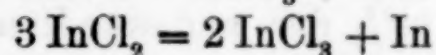
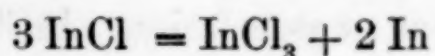
Indium(III)-chlorid scheint aus wäßriger Lösung noch nie in kristallisierter Form hergestellt worden zu sein. Es findet sich lediglich eine ältere Angabe von C. WINKLER²⁾, wonach die wäßrigen Lösungen schwer zur Kristallisation zu bringen sind.

¹⁾ A. THIEL, Z. anorg. allg. Chem. 40 (1904), 331.

²⁾ C. WINKLER, J. prakt. Chem. 102 (1867), 297.

Bei Anwendung größerer Mengen von Indium kann das Chlorid jedoch in sehr gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden.

Das Indiummetall wird zur Herstellung des Chlorids in Salzsäure (1,09) gelöst, wobei die Auflösung unter Entwicklung von Wasserstoff sehr viel rascher vor sich geht als die in Fluorwasserstoffsäure. Verdünnt man die klare konz. wäßrige Lösung mit Wasser, so fällt ein schwarzer Niederschlag von metallischem Indium aus. Bei der Auflösung des Metalls in Salzsäure hat sich danach auch in der wäßrigen Lösung eine gewisse Menge Indium(I)-chlorid oder Indium(II)-chlorid gebildet, welche beim Verdünnen der Lösung nach den von L. F. NILSON und O. PETTERSON¹⁾ gefundenen Umsetzungen dissoziieren.



Die wäßrige Lösung des Indiums in Salzsäure muß daher vor der Kristallisation durch Zugabe von einigen Tropfen von 30%igem Wasserstoffperoxyd zu Indium(III)-chlorid oxydiert werden. Das Indium(III)-chlorid bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, welche durch Impfen zur Kristallisation gebracht werden können.

Bei der Kristallisation der Lösung erhält man farblose Kristalle, welche zwischen Filtrierpapier oder im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet werden. Die Zusammensetzung entspricht einem Tetrahydrat:

Gef.	In 39,28%	Cl 36,12%
Theorie für $\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	„ 39,14%	„ 36,28%

Das Salz ist an der Luft stark zerfließlich und schmilzt bei 56° in seinem Kristallwasser. Die Bestimmung der Löslichkeit bei 22° ergab, daß in 100 g Lösung 64,7 g InCl_3 vorhanden waren. Die Dichte der gesättigten Lösung betrug 1,960. In Gegenwart von Salzsäure nimmt die Löslichkeit des Indium(III)-chlorids etwas ab; so lösten sich in 3%iger Salzsäure in 100 g Lösung 59,5 g InCl_3 . Die Löslichkeit des wasserfreien Indium(III)-chlorids in absolutem Alkohol ist nicht viel geringer als die in Wasser. Sie beträgt bei 22° 53,2 g InCl_3 in 100 g Lösung. Die Dichte der gesättigten Lösung war 1,400. Der Bodenkörper aus der gesättigten Lösung bestand nicht mehr aus wasserfreiem Indium(III)-chlorid, sondern wahrscheinlich aus einer kristallisierten Substanz, in der das Kristallwasser durch Alkohol ersetzt war. Die Isolierung des Bodenkörpers scheiterte daran, daß er sich als sehr hygroskopisch erwies und an der Luft sofort zerfloß.

¹⁾ L. F. NILSON u. O. PETTERSON, Z. physik. Chem. 2 (1888), 662 u. 664.

Bei dem Versuch, die Entwässerungskurve aufzunehmen, wurde festgestellt, daß das Salz bei 105° in seinem Kristallwasser geschmolzen war und $4,92\%$ seines Gewichtes verloren hatte; bei 150° betrug der Gewichtsverlust $11,52\%$ und bei 200° $26,44\%$. Bei dieser Temperatur beginnt das Chlorid bereits zu sublimieren. Bei 250° ist der Sublimationsvorgang so kräftig, daß sich an dem kälteren Deckel des Ofens farblose, wahrscheinlich hexagonale Blättchen mit rhomboedrischer Spaltbarkeit absetzen. Diese Blättchen enthielten:

Gef.	In $51,84\%$	Cl $47,90\%$
Theorie für InCl_3	„ $51,90\%$	„ $48,10\%$

Sie bestehen danach aus wasserfreiem InCl_3 . Als Sublimationsrückstand im Tiegel (4% der angewandten Chlorid-Menge) blieb reines In_2O_3 mit $82,71\%$ In und ohne Chlor zurück. Dieser Befund widerspricht den Ergebnissen einer Arbeit von C. WINKLER¹⁾, wonach bei der Sublimation von InCl_3 an der Luft InOCl entstand.

Das Indium(III)-chlorid löst sich im Gegensatz zum Fluorid klar in kaltem Wasser in jeder Konzentration. Es konnte demnach auf diese Weise kein Oxychlorid dargestellt werden.

Um zum Oxychlorid zu gelangen, wurde ein weiterer Versuch unternommen. Zu diesem Zweck wurde aus 180 cm^3 einer 5% igen HgCl_2 -Lösung durch Fällung mit einer Natriumhydroxydlösung Quecksilberoxyd hergestellt und durch mehrmaliges Dekantieren mit reinem Wasser alkali- und chlorfrei gewaschen. Zu diesem frisch hergestelltem Quecksilberoxyd wurde eine Lösung von $10 \text{ g InCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 cm^3 Wasser gegeben und längere Zeit gekocht. Das Quecksilberoxyd geht dabei in Lösung und ein weißer Niederschlag wird abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 105° enthielt dieser: $58,63\%$ In, $5,99\%$ Cl und $25,05\%$ H_2O . Der Niederschlag ist zwar chlorhaltig mit einem Molverhältnis $\text{In}:\text{Cl} = 3:1$, ein einheitliches Oxychlorid ist jedoch wahrscheinlich nicht entstanden. Es dürfte sich vielmehr um ein Gemisch von InOCl und $\text{In}(\text{OH})_3$ handeln, da bei verschiedenen Konzentrationen das Molverhältnis $\text{In}:\text{Cl}$ in dem Niederschlag wechselt. In der Mutterlauge, welche einen p_{H} -Wert von 2,7 hat, waren noch 11 g In/l gelöst. Die Hydrolyse scheint danach direkt nach der Formel $3\text{InCl}_3 + 3\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{HgCl}_2 + \text{InCl}_3$ zu gehen und nicht nach der Formel $3\text{InCl}_3 + 3\text{HgO} = 3\text{InOCl} + 3\text{HgCl}_2$.

¹⁾ C. WINKLER, J. prakt. Chem. 102 (1867), 297.

Indium(III)-bromid

Kristallisiertes InBr_3 ist nach den Angaben der Literatur bis jetzt in wäßriger Lösung nicht hergestellt worden. Die beschriebenen Darstellungsmethoden beruhen auf der Umsetzung von metallischem In mit einem mit Brom beladenem inertem Gas bei erhöhten Temperaturen^{1, 2, 3, 4, 5, 6)}.

50 g metallisches Indium wurden gewalzt und in Schnitzel zerkleinert mit 150 cm³ Wasser und 200 cm³ Bromwasserstoffsäure (1,78) versetzt. Die Auflösung des Indiums erfolgt stürmisch und unter großer Wärmeentwicklung, sodaß gekühlt werden muß. Bei dem Eindampfen auf 60 cm³ wurden farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen erhalten, welche nach dem Trocknen die Zusammensetzung:

Gef.	In 31,68%	Br 66,68%
Theorie für InBr_3	„ 32,37%	„ 67,63%

hatten. Die Differenz von 1,64% entspricht anhängender Feuchtigkeit, da das Salz sehr zerfließlich ist. Aus der wäßrigen Lösung wird danach bei der Kristallisation das wasserfreie Indium(III)-bromid abgeschieden.

Bei längerem Stehen im Licht färbt sich das Salz grau, wie auch von anderer Seite beobachtet wurde²⁾. W. KLEMM und F. DIERKS⁶⁾ geben an, daß diese Verfärbung durch die Einwirkungsprodukte von Brom auf Fett hervorgerufen wird. Nach unseren Ergebnissen trifft dies jedoch nicht zu; das Indium(III)-bromid dürfte sich vielmehr unter dem Einfluß des Lichts verfärben.

Wie schon oben erwähnt, ist das Indium(III)-bromid zerfließlich. Die Löslichkeit in Wasser und in Bromwasserstoffsäure bei 24° C geht aus der nachstehenden Tabelle hervor:

In 100 cm ³ Lösung		Dichte	In 100 Lösung	
g InBr_3	g fr. HBr		g InBr	g HBr
239	—	2,836	84,27	—
205	30,3	2,786	73,6	10,9
195	34,0	2,716	71,8	12,5

¹⁾ R. E. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 150 (1869), 143.

²⁾ A. THIEL, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 317.

³⁾ F. C. MATHERS, Ber. dtsch. chem. Ges. 40 (1907), 1233.

⁴⁾ C. ROBERT, Helv. physik. Acta 9 (1936), 412.

⁵⁾ G. P. BAXTER u. C. M. ALTER, J. Ann. Soc. 55 (1933), 1944.

⁶⁾ W. KLEMM u. F. DIERKS, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 42.

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält danach 84,27% InBr_3 . Die Löslichkeit nimmt mit steigender Konzentration an HBr ab. Als Bodenkörper war in allen Fällen InBr_3 vorhanden.

Die Löslichkeit des Indium(III)-bromids wurde bei 24° auch in reinem Alkohol bestimmt. Die gesättigte Lösung hatte eine Dichte von 2,215 und enthielt 163,9 g InBr_3 in 100 cm³ Lösung oder 74,0 g InBr_3 in 100 g Lösung. Der Bodenkörper bestand auch in diesem Fall aus InBr_3 .

Aus der wäßrigen Lösung gelingt auch die Darstellung eines Kristallwasser-haltigen InBr_3 . Kühlt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von InBr_3 mit möglichst wenig freier Bromwasserstoffsäure langsam auf etwa 0° ab, so erhält man an Stelle der Blättchen gedrungene, säulenförmige Kristalle. Diese Kristalle hatten die Zusammensetzung:

Gef.	In 25,76%	Br 54,00%	H ₂ O 20,24%
Theorie für $\text{InBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	„ 25,82%	„ 53,93%	„ 20,25%

Es handelt sich demnach um das Pentahydrat $\text{InBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Läßt man diesen Körper über Kieselsäuregel im Exsikkator bei Temperaturen über 25° stehen, so schmilzt er in seinem Kristallwasser. Beim Abkühlen auf niedrige Temperatur erstarrt die ganze Masse wieder zu einem zusammenhängenden Kristallbrei.

In der Mutterlauge des Hydrats wurden gefunden:

190,6 g InBr_3 /100 cm ³	$D = 2,516$	75,7 g InBr_3 /100 g Lösung
3,1 g freie HBr /100 cm ³		1,2 g fr. HBr /100 g „

Die Löslichkeit des Hydrats ist daher niedriger als die Löslichkeit des wasserfreien InBr_3 . Die genauen Existenzbedingungen beider Körper nebeneinander konnten noch nicht klargestellt werden.

Indium(III)-jodid

Indium(III)-jodid ist bis jetzt aus wäßriger Lösung noch nicht kristallisiert hergestellt worden, da hierzu bei der sehr hohen Löslichkeit des Salzes erhebliche Menge Indium benötigt werden. Beschrieben worden ist eine Reihe von Darstellungsmethoden auf trockenem Wege^{1, 2, 3)}, welche durchweg von metallischem Indium ausgehen und dieses mit elementarem Jod umsetzen, wobei sich Indium(III)-jodid als gelbe kristalline Substanz bildet.

¹⁾ R. E. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 150 (1869), 143.

²⁾ A. THIEL, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 305—306.

³⁾ W. KLEMM, Z. anorg. Chem. 152 (1926), 258.

Zur Darstellung aus wäßriger Lösung wurde von Indiumhydroxyd ausgegangen, welches sich in Jodwasserstoffsäure sehr leicht löst. Die bräunlich gefärbte Lösung wird in der Hitze soweit eingeeengt, bis sich ein kristalliner gelber Körper abscheidet, welcher durch einen Glasfiltertiegel scharf abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet wurde. Durch weiteres Einengen konnte eine zweite Kristallisation erhalten werden, welche ebenso behandelt wurde. Die Kristalle hatten nach mehrwöchigem Stehen über P_2O_5 die Zusammensetzung

Gef.	In 22,83%	J 75,66%
Theorie für InJ_3	„ 23,16%	„ 76,84%

Die letzten Spuren von Wasser lassen sich aus den Präparaten nur äußerst schwer entfernen, da das Salz sehr stark hygroskopisch ist und an der Luft in kurzer Zeit zerfließt.

Nach der Analyse hat das aus wäßriger Lösung hergestellte Indium(III)-jodid die Zusammensetzung InJ_3 . Es kristallisiert demnach ebenso wie das Bromid ohne Kristallwasser.

Die Löslichkeit wurde bei zwei verschiedenen Konzentrationen an Jodwasserstoffsäure durch Analyse der Mutterlaugen der Kristallfraktionen bestimmt. Diese enthielten:

In 100 cm ³ Lösung		Dichte	In 100 g Lösung	
g InJ_3	g freie HJ		g InJ_3	g freie HJ
315	0	3,438	91,6	0
297	7,1	3,398	87,2	2,1
244	14,2	3,026	80,6	4,7

Auch hier nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Konzentration an Jodwasserstoffsäure ab.

Die Präparate wurden über P_2O_5 mehrere Monate im Dunkeln aufbewahrt, wobei sich auf der Oberfläche der Kristallschicht große karminrote Kristalle gebildet hatten. Diese wurden mit der Pinzette aus den übriggebliebenen gelben Kristallen ausgelesen und analysiert. Sie enthielten 22,94% In und 75,68% J und bestehen demnach ebenfalls aus InJ_3 .

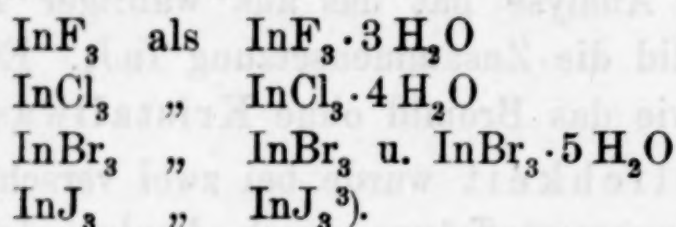
Die gelbgefärbten Kristalle scheinen eine metastabile Modifikation des Indium(III)-jodids darzustellen, welche beim Stehen im Dunkeln in die energieärmere stabile rote Modifikation übergehen. Diese rote Modifikation ist ebenso zerfließlich wie die gelbe.

Vergleich der Indium(III)-halogenide

W. KLEMM¹⁾ und W. KLEMM und F. DIERKS²⁾ ziehen aus dem Vergleich der Dichten der wasserfreien Indiumhalogenide den Schluß, daß nach der Regel von KOPP-BILTZ das InCl_3 und InBr_3 Schichtengitter besitzen, während das InJ_3 ein Molekülgitter aufweist. Danach würden sich die physikalischen Eigenschaften der Halogenide beim Chlorid und Bromid sehr ähnlich verhalten, während beim Übergang zum Jodid gewisse Abweichungen zu erwarten sind.

Es ist in diesem Zusammenhang nicht uninteressant, das Verhalten der Halogenide bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung zu betrachten, und zwar erscheint es zweckmäßig, hierbei auch das Fluorid in den Kreis der Betrachtungen mit einzubeziehen. Hierbei ergibt sich folgendes Bild:

Aus der wäßrigen Lösung wurden erhalten:



Das Jodid kristallisiert aus wäßriger Lösung in wasserfreier Form³⁾, während das Bromid sowohl als wasserfreies Produkt als auch als Hydrat erhalten wurde. Chlorid und Fluorid sind aus wäßriger Lösung nur als Hydrate zu erhalten. Der Wassergehalt der Hydrate nimmt vom Fluorid über das Chlorid zum Bromid zu.

Die Wasserstoffionenkonzentration in einer wäßrigen Lösung der Halogenide kann als qualitativer Maßstab für die Hydrolyse gelten, wenn dasselbe Kation in der Lösung vorhanden ist und kein Bodenkörper ausfällt. Hierbei ist allerdings stillschweigend angenommen, daß die Dissoziation der bei der Hydrolyse entstehenden Halogenwasserstoffsäuren dieselbe ist. Dies ist nicht ganz der Fall, dürfte aber bei den angegebenen Konzentrationen keine wesentliche Rolle spielen.

Zur Untersuchung der hierbei auftretenden Verhältnisse wurden die p_{H} -Werte in äquimolaren Lösungen bestimmt.

Das Fluorid fällt hierbei aus der Reihe, da sich ein weißer flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr dem Oxyfluorid. Da sowohl die Indium-Ionenkonzentration als auch die Konzentration an Fluorid

¹⁾ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 235—239.

²⁾ W. KLEMM u. F. DIERKS, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 242—244.

³⁾ Ob sich bei tiefen Temperaturen auch hier ein Hydrat gewinnen läßt, wie beim InBr_3 , wurde nicht untersucht.

p_H -Werte der Indium(III)-halogenide

Mol./l	InF ₃	InCl ₃	InBr ₃	InJ ₃	Na ₃ InF ₆
0,1	3,3*)	3,1	2,1		4,3*)
0,05	3,3*)	3,1	2,3	2,7	4,1*)
0,025	3,3*)	3,1	2,7	2,9	4,1*)
0,0125	3,3*)	3,1	2,7	2,9	4,1*)
0,0062	3,3*)	3,1	2,9	2,9	3,9*)
0,0031	3,5*)	3,1	2,9	3,1	3,9*)

*) Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlags.

nicht mehr den angegebenen Mengen entspricht, muß das Fluorid außerhalb der Betrachtungen bleiben. Seine Neigung zur Hydrolyse ist sehr groß. Vergleicht man die anderen drei Halogenide miteinander, so zeigt sich, daß das Chlorid die geringste Neigung zur hydrolytischen Spaltung aufweist, wie aus der geringen Wasserstoffionenkonzentration hervorgeht. Das Bromid ist stärker hydrolytisch gespalten, während die p_H -Werte des Jodids wiederum etwas niedriger sind als die des Bromids.

Zum Vergleich ist auch das Natriumindiumfluorid angegeben, dessen Wasserstoffionenkonzentration erheblich geringer ist als die des Indiumfluorids. Diese Erscheinung dürfte wohl auf die Komplexbildung des Na₃InF₆ zurückzuführen sein.

Betrachtet man die Löslichkeit der Halogenide in Wasser, so stellt man fest, daß sie vom Fluorid zum Jodid sehr erheblich zunimmt. In untenstehender Tabelle sind die Löslichkeiten der Halogenide in g je 100 g Lösung und in g je 100 cm³ Lösung aufgetragen.

Die Löslichkeiten in Wasser bei 22° betragen in g Indium(III)-halogenid:

	In 100 cm ³ Lösung	Dichte ₂₂	In 100 g Lösung	Bodenkörper
InF ₃	8,38	1,070	7,83	InF ₃ ·3H ₂ O
InCl ₃	126,8	1,960	64,7	InCl ₃ ·4H ₂ O
InBr ₃	239	2,836	84,27	InBr ₃
InJ ₃	315	3,438	91,6	InJ ₃

Die Kurve der Löslichkeiten der Halogenide, ausgedrückt in g/100 cm³ Lösung, ergibt hierbei vom Fluorid zum Jodid eine sehr steile, beinahe gerade Linie, während die Löslichkeitskurve, ausgedrückt

in g Halogenid je 100 g Lösung, eine regelmäßig gekrümmt verlaufende Kurve darstellt (vgl. Abb. 1).

Natrium-Indium(III)-hexafluorid

Indium zeigt in seinen chemischen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Aluminium. Es wurde daher vermutet, daß das

Fluorid des Indiums mit Natriumfluorid ein dem Kryolith ähnliches Komplexsalz bildet¹⁾.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 3,7 g $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 2 g umkristallisiertes NaF in einer Platinschale in 40 cm³ Wasser gelöst. Den beim Lösen des Indium(III)-fluorids infolge Hydrolyse ausgefallenen Niederschlag bringt man durch Zugabe einiger Tropfen Fluorwasserstoffsäure wieder in Lösung. Die nunmehr klare Lösung wird bis zur Abscheidung von Kristallen eingengt. Die erhaltenen Kristalle werden durch einen paraffinierten Trichter abfiltriert, kurz mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

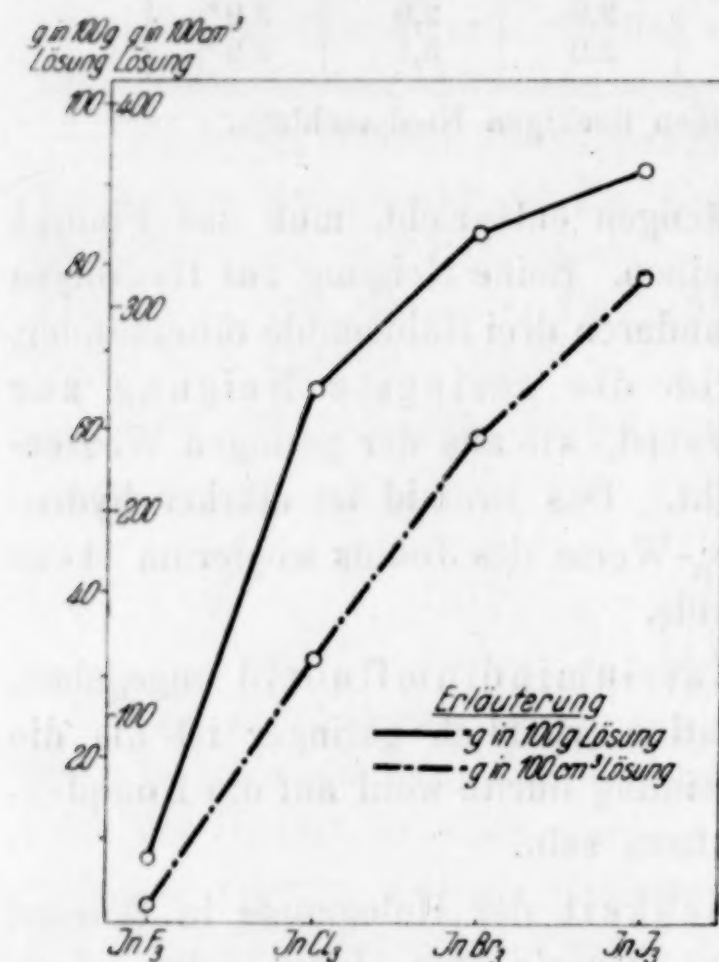


Abb. 1
Löslichkeit der Indium(III)-halogenide in Wasser bei 22° C

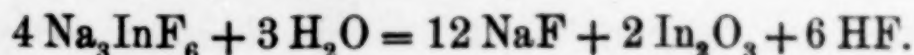
Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel Na_3InF_6 .

Gef.	In 38,59%	Na 22,86%	F 38,14%
Theorie	„ 38,54%	„ 23,17%	„ 38,29%

Die Verbindung verliert beim Erhitzen zwischen 125° und 180° geringe Mengen adsorbierten Wassers. Das bei 205° getrocknete Präparat enthielt 38,73% In und 38,14% F, während wasserfreies Na_3InF_6 theoretisch 38,54% In und 38,29% F enthalten soll. Es hat danach beim Erhitzen auf 205° noch keine Zersetzung des Salzes stattgefunden.

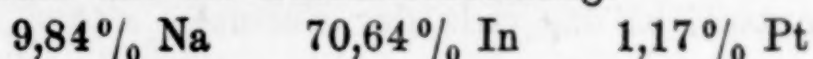
¹⁾ O. HANNEBOHN u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 342, beschreiben das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$, konnten jedoch durch Eindampfen von InF_3 -Lösung mit K- oder Na-Fluorid keine kristallisierten Salze erhalten.

Die weitere Erhitzungskurve des Na_3InF_6 zeigt zwischen 520° und 768° einen konstanten Gewichtsverlust von $13,8\%$. Es dürfte hierbei das an das Indium gebundene Fluor verflüchtigt worden sein, entsprechend der Zersetzungsformel



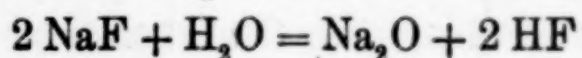
Die Analyse des Rückstandes zeigt in der Tat eine entsprechende Abnahme des Fluorgehaltes.

Beim Erhitzen über 760° tritt eine weitere starke Gewichtsabnahme ein, welche bei 1250° $45,70\%$ erreicht. Das bei 1250° geglühte Produkt hat die Zusammensetzung:



und enthält kein Fluor. Rechnet man diese Gehalte auf die Einwaage um, so ist festzustellen, daß außer dem gesamten Fluor noch $76,6\%$ des Na und $0,85\%$ des In fehlen.

Nimmt man an, daß der errechnete Indiumverlust einen Analysenfehler darstellt, so ist festzustellen, daß das NaF in Na_2O bzw. NaOH verwandelt worden und z. T. verdampft ist. In der Literatur konnte kein Hinweis darauf gefunden werden, daß reines NaF bei Temperaturen bis 1250°C an der Luft in Na_2O bzw. NaOH umgewandelt wird. Es muß demnach unter dem Einfluß des In_2O_3 eine Reaktion vor sich gegangen sein, welche zu Na_2O geführt hat und der Summenformel



entspricht. Wahrscheinlich hat sich hierbei intermediär ein Natriumindat gebildet. Das in der geglühten Substanz gefundene Platin stammt aus dem Tiegel, welcher durch das Alkali angegriffen war. Die wäßrige Aufschwemmung des Glührückstandes reagiert stark alkalisch.

Beim Lösen des Na_3InF_6 in Wasser tritt wie beim Lösen des Indium(III)-fluorids Hydrolyse unter Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlags auf.

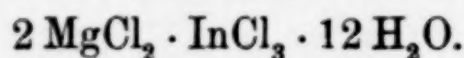
Die Löslichkeit des Na_3InF_6 wurde in Wasser bei 23° in einer Platinschale bestimmt, indem das Salz als Bodenkörper mit einem Platinrührer 24 Stunden mit Wasser gerührt wurde. Es trat eine geringe Hydrolyse auf, welche sich dadurch bemerkbar machte, daß neben dem Bodenkörper eine flockige Trübung vorhanden war. Nach der Analyse enthielt der Bodenkörper etwas zu wenig Fluor. Die gesättigte Lösung hatte die D_4^{23} 1,0175 und enthielt nach dem Indiumgehalt berechnet 8,48 g Na_3InF_6 in 100 cm^3 Lösung oder 8,33 g Na_3InF_6 in 100 g Lösung. Die Löslichkeit des Na_3InF_6 in Wasser ist danach wesentlich geringer als die des reinen InF_3 .

Magnesium-Indiumchlorid. $2 \text{MgCl}_2 \cdot \text{InCl}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

20 $\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 cm³ Wasser versetzt. Beim Einengen auf 30 cm³ fällt beim Abkühlen ein farbloser Niederschlag aus, welcher aus langen Kristallnadeln besteht. Diese werden scharf abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Ihre Zusammensetzung war:

Gef. In 18,08%	Mg 7,36%	Cl 38,86%	H ₂ O 35,70% (Differenz)
Theorie für $2 \text{MgCl}_2 \cdot \text{InCl}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$			
In 18,28%	Mg 7,75%	Cl 39,60%	H ₂ O 34,43%

Danach entspricht das Salz der Formel



Die Kristallnadeln sind stark hygroskopisch. Es wurde folgende Erhitzungskurve erhalten:

105°	1,81% Verlust	275°	44,25% Verlust
125°	4,51% „	300°	46,80% „
150°	11,33% „	330°	52,95% „
175°	17,48% „	430°	70,88% „
200°	32,80% „	580°	70,88% „
225°	38,55% „	660°	70,92% „
250°	43,70% „		

Bei 250° entweicht Salzsäure in erheblichen Mengen. Eine deutliche Verflüchtigung von wasserfreiem Indium(III)-chlorid konnte bei 430° festgestellt werden. Der Glührückstand färbt sich bei 660° lebhaft orange und ist nach dem Abkühlen hellgelb. Das bei 660° geglühte Präparat enthielt:

In 49,03% Mg 24,53% Cl Spur.

Durch das Glühen ist das Doppelsalz in In_2O_3 und MgO bzw. wahrscheinlich in einem Magnesiumindat umgewandelt, wobei ein Teil des Indiums als Indium(III)-chlorid verflüchtigt wurde.

Indium(III)-hexamminkobalt(III)-chlorid

Hexamminkobalt(III)-chlorid bildet mit Indiumsalzen in salzsaurer Lösung einen orangebraunen Niederschlag.

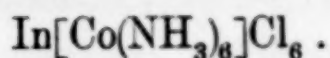
$\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser gelöst und mit soviel konzentrierter HCl versetzt, daß eine 15 bis 20%ig salzsaure Lösung entstand. In diese gibt man eine wäßrige Lösung von Hexamminkobalt(III)-chlorid, worauf sofort ein orangebrauner Niederschlag ausfällt, welcher abfiltriert, mit 5%iger Salzsäure gewaschen und bei 105° getrocknet wird. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist:

Gef. In 23,40% Co 12,00% NH₃ 20,58% Cl 43,51%

Theorie für In[Co(NH₃)₆]Cl₆

In 23,49% Co 12,06% NH₃ 20,91% Cl 43,54%

Die Fällung hat danach die Zusammensetzung



Da das Indium auf diesem Wege vollkommen gefällt wird, wurde eine quantitative Bestimmungsmethode auf dieser Grundlage ausgearbeitet¹⁾.

Das Salz ist in Wasser löslich, und zwar beträgt die Löslichkeit 10,1 g InCo(NH₃)₆Cl₆/l bei 20°. Ammoniumchlorid setzt die Löslichkeit stark herab, so daß in einer 5%igen NH₄Cl-Lösung bei 20° nur noch 0,11 g InCo(NH₃)₆Cl₆/l festgestellt wurden. Beträchtlich ist der Einfluß von HCl auf die Löslichkeit des Salzes. In einer 5%igen salzsauren Lösung waren bei 20° nur noch 0,0067 g InCo(NH₃)₆Cl₆/l löslich. Beim Lösen in wäßrigen Lösungen von NH₄Cl und HCl tritt in Abwesenheit eines Überschusses von Co(NH₃)₆Cl₃ eine geringe Zersetzung in dem Sinne ein, daß die wäßrige Lösung mehr Co enthält, als dem Verhältnis von In:Co in dem Komplexsalz entspricht.

Indium(III) - triäthylendiaminkobalt(III) - chlorid

Im Gegensatz zu Indium-hexamminkobalt(III)-chlorid ist das entsprechende Äthylendiaminsalz sowohl in Wasser als auch in Salzsäure gut löslich. Zu seiner Darstellung wurden 5 g Triäthylendiaminkobalt(III)-chlorid in 30 cm³ Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Indium(III)-chlorid im Überschuß gefällt. Beim Stehen fällt ein kristalliner Niederschlag, welcher aus feinen Nadeln besteht, aus. Dieser wird abfiltriert und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Er hatte nach 20 Tagen die Zusammensetzung:

Gef. In 19,30% Co 9,84% Cl 35,05% H₂O 5,42%

Theorie für In[Coen₃]Cl₆ · 2 H₂O

In 19,03% Co 9,70% Cl 35,30% H₂O 5,98%

Das Salz besteht danach aus Indium(III)-triäthylendiaminkobalt(III)-chlorid der Formel In[Co(C₂H₅N₂)₃]Cl₆ · 2H₂O. Das Kristallwasser läßt sich durch Erwärmen auf 125° vollkommen entfernen.

Beim Einengen der Mutterlauge wurden beim längeren Stehen rosettenförmig angeordnete Kristallnadelchen erhalten, welche aber keine einheitliche Zusammensetzung hatten.

¹⁾ F. ENSSLIN, Metall u. Erz 38 (1941), 307.

Indium(III)-diäthyl-dithiocarbamat

Indiumsalze geben mit Natriumdiäthyl-dithiocarbamat in schwach saurer Lösung und bei Zimmertemperatur einen weißen flockigen Niederschlag von Indium(III)-diäthyl-dithiocarbamat.

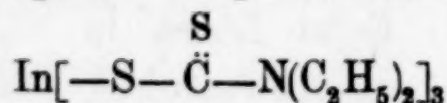
Zur präparativen Herstellung wurden 100 cm³ einer wäßrigen Lösung von saurem Indiumsulfat mit 3,2 g In mit einer Lösung von 10 g Natriumdiäthyl-dithiocarbamat in 100 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur gefällt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Es wurden 7,5 g Niederschlag nachstehender Zusammensetzung erhalten:

Gef. In 20,44% C 31,98% H 5,27% S 34,25%

Theorie für In(Carb.)₃

In 20,50% C 32,20% H 5,37% S 34,35%

Das erhaltene Präparat entspricht daher genau der Formel



Auch dieses Indiumsalz läßt sich zur quantitativen Bestimmung des Indiums verwenden, wenn die Fällung bei einem p_H-Wert von 4—5 erfolgt¹⁾.

Zusammenfassung

Es wird eine Reihe von Indiumsalzen, welche in der Literatur bis jetzt unvollständig oder noch nicht beschrieben waren, mit ihren Eigenschaften angegeben. Bei den Halogeniden des Indiums wurden Vergleiche der chemischen Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit und der Hydrolyse, angestellt. Für analytische Zwecke kommen zur quantitativen Bestimmung des Indiums das Indium-diäthyl-dithiocarbamat und das Indiumhexamminkobalt(III)-chlorid in Frage.

¹⁾ F. ENSSLIN, Metall u. Erz 38 (1941), 306.

Oker (Harz), Laboratorium der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1941.